

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.247



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



磁性载镧酸化蛭石吸附除磷性能及其机理

刘叶芳^a, 黄雷^a, 乐孝楠^a, 黄瑞敏^{a,b}

(华南理工大学 a. 环境与能源学院; b. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: 相对传统除磷吸附剂, 镧基材料对磷的亲和力强且对环境友好, 因而成为近年来新型除磷吸附剂的研究热点。但在实际应用中, 镧基材料存在回收难、镧利用率低等问题。以酸活化后的蛭石为载体, 采用溶剂热法引入 Fe_3O_4 赋予其磁性, 沉淀法负载镧(La), 制备一种镧利用率高、可高效除磷及磁分离的磁性载镧酸化蛭石吸附剂(LaFeAVE)。通过吸附实验及多种表征手段对经和未经酸活化的磁性载镧蛭石吸附剂(LaFeAVE 和 LaFeVE)进行对比分析, 以探究二者在结构及除磷性能上的差别。此外, 还探究了 LaFeAVE 的吸附除磷机制。结果表明, 酸活化可除去蛭石中大部分 Al_2O_3 等杂质, 使其比表面积增大, 提高了 La 在蛭石上的负载量, LaFeAVE 的除磷能力比未改性蛭石提高了 15.97 倍。LaFeAVE 对磷的吸附符合 Langmuir 等温模型和准二级动力学方程, 35°C 下对磷的最大吸附量为 40.01 mg/g , 是 LaFeVE 的 1.30 倍, 达到吸附平衡的时间比 LaFeVE 缩短了一半, 在 pH 值为 3.00~8.00 的范围内的磷去除率均在 93% 以上, 比 LaFeVE 的 pH 适用范围更广。LaFeAVE 的再生性强于 LaFeVE, 重复再生 5 次后, 对磷的吸附量下降 20%。静电作用、配位体交换及球内络合反应是 LaFeAVE 吸附除磷的主要机制。

关键词: 酸活化蛭石; 磁性; 镧改性; 吸附; 除磷

中图分类号: X703.5 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2024)02-0197-09

Performance and mechanism on the phosphorus adsorption by magnetic lanthanum-loaded acidified vermiculite

LIU Yefang^a, HUANG Lei^a, LE Xiaonan^a, HUANG Ruimin^{a,b}

(a. College of Environment and Energy; b. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China)

Abstract: Compared with traditional phosphorus adsorbents, lanthanum-based materials have stronger affinity towards phosphorus and higher environmental friendliness, which have become the research hotspots of new phosphorus adsorbents. However, in practical applications, lanthanum-based materials have problems such as difficult recycling and low lanthanum utilization. Therefore, in this experiment, the magnetic lanthanum-loaded acidified vermiculite adsorbent (LaFeAVE) with high lanthanum utilization rate, high efficiency in phosphorus removal and magnetic separation was prepared by using acid-activated vermiculite as the carrier, introducing Fe_3O_4 to give it magnetic properties and loading it with lanthanum by solvothermal method and precipitation

收稿日期: 2021-09-15

基金项目: 广东省重点领域研发计划(2019B110207001)

作者简介: 刘叶芳(1996-), 女, 主要从事水污染控制研究, E-mail: 784815786@qq.com。

黄瑞敏(通信作者), 男, 教授, E-mail: lcmhuang@scut.edu.cn。

Received: 2021-09-15

Foundation item: Guangdong Provincial Key Research and Development Project (No. 2019B110207001)

Author brief: LIU Yefang (1996-), main research interests: water pollution control, E-mail: 784815786@qq.com.

HUANG Ruimin (corresponding author), professor, E-mail: lcmhuang@scut.edu.cn.

method respectively. The two kinds of magnetic lanthanum-loaded vermiculite adsorbents (LaFeAVE and LaFeVE) were compared and analyzed by adsorption experiments and various characterization methods to explore the differences in their structures and phosphorus removal performance. In addition, the phosphorus removal mechanisms of LaFeAVE were investigated. The results showed that the acid activation could remove most of the impurities such as Al_2O_3 from vermiculite, which increased its specific surface area and the loading amount of La on vermiculite. The phosphorus removal capacity of LaFeAVE was 15.97 times higher than that of unmodified vermiculite. The adsorption of phosphorus by LaFeAVE was in accordance with the Langmuir isotherm model and the quasi-secondary kinetic equation. Its maximum adsorption capacity at 35 °C was 40.01 mg/g, which was 1.30 times as much as that of LaFeVE, and its time to reach the adsorption equilibrium was shortened by half than that of LaFeVE. It could be used in a wider pH range than LaFeVE and the phosphorus removal rate of LaFeAVE was above 93% in the pH range of 3.00-8.00. LaFeAVE was more regenerative than LaFeVE. Its adsorption capacity of phosphorus decreased by 20% after 5 repeated regenerations. Electrostatic interaction, ligand exchange and intra-sphere complexation reaction were the mechanisms of phosphorus adsorption by LaFeAVE.

Keywords: acid-activated vermiculite; magnetism; lanthanum modification; adsorption; phosphorus removal

在水环境中,适量的磷能维持水生态的平衡,而过量的磷易引起水体富营养化。因此,研究除磷技术有重大意义。吸附法因具有成本效益高、易操作、产泥量少等优势而应用普遍,目前开发高效、易再生、可从水中快速分离的新型除磷吸附剂是污水除磷方面的主要研究方向^[1]。在众多吸附材料中,黏土矿物材料因价格低廉、表面有丰富的活性位点、易获取^[2]等优点,被广泛开发用于制备吸附剂。

蛭石是2:1型晶层结构的层状硅酸盐黏土矿物,其分布广泛且资源丰富,天然且无毒,是一种低成本的环保材料,常用于冶金、建筑、土壤改良等领域。其隔热性能好、化学稳定性强、阳离子交换容量高^[3]等特性为制作吸附剂提供了很好的帮助。近几年,关于蛭石类吸附剂的研究主要是蛭石对水体中重金属吸附性能的研究^[4-5],而利用蛭石吸附水体中的磷鲜见报道。天然蛭石吸附磷的能力有一定的局限性,研究表明金属掺杂可提高其吸附能力^[6]。目前研发新型除磷吸附剂的主要方向是对环境友好且对磷有强亲和力的稀土金属La负载在黏土矿物上^[7],这主要是因为La改性吸附剂在除磷方面比铝、钙、镁等金属改性吸附剂有更优异的磷吸附能力、更宽的pH适用范围,对低磷浓度水体仍具有较高去除率^[8]。因此,将La负载在蛭石上,不仅可提高其除磷性能,而且所得吸附剂较为环保。然而在实际应用中,吸附剂难以在连续流动系统中快速分离,易导致二次污染且回收困难,若将吸附剂赋予磁性,则可利用外加磁场作用实现固液迅速分离,具有一定的现实意义。此外,酸活化可有效提高蛭石的吸附性能^[9],且酸化蛭石的比表面积比其他酸化黏土材料更高^[10]。由此推测,酸活化有助于增强

磁性载蛭石吸附除磷的能力。

为此,笔者以酸化和未酸化蛭石为载体,通过引入 Fe_3O_4 赋予其磁性后负载La,制备了两种磁性载蛭石吸附剂,并对比两者在结构及吸附除磷性能上的差异,同时探究LaFeAVE吸附除磷机制,为用蛭石制备除磷吸附剂提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

试剂:水合氯化镧、盐酸(36%~38%)、蛭石(购于河北灵寿县)、乙二醇、PEG6000、氢氧化钠、酒石酸锶钾、六水合三氯化铁、抗坏血酸、乙酸钠、磷酸二氢钾、钼酸铵、无水乙醇、均为分析纯;利用去离子水及 KH_2PO_4 配制磷酸盐母液,通过稀释获得所需特定浓度的磷酸盐溶液,其浓度均以P定量。

主要仪器:水热反应釜、烘箱、六联搅拌器、电子天平、pH计、紫外分光光度计、恒温振荡器。

1.2 吸附剂的制备

1.2.1 酸活化蛭石的制备

将5 g蛭石(VE)倒入100 mL 1 mol/L盐酸溶液中,于温度25 °C、转速200 r/min条件下搅拌24 h后用纯水洗涤并抽滤分离,所得材料烘干后研磨过200目筛备用,记作AVE。

1.2.2 LaFeAVE的制备

在35 mL乙二醇溶液中加入1.00 g AVE、1.69 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.405 g乙酸钠、0.382 g PEG6000搅拌5 h后移入反应釜200 °C反应8 h,再磁选分离后反复清洗,经烘干后磨成粉末。称取1.00 g该材料于100 mL纯水中,加入0.317 g水合氯化镧,搅拌4 h后用10% NaOH调其pH值为11.50。静置24 h后磁选分离并

烘干,记作 LaFeAVE。

1.2.3 LaFeVE的制备

LaFeVE的制备步骤,除未用盐酸活化蛭石外,均与 LaFeAVE 相同。

1.3 材料的表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 300)观察材料表面形貌;X射线衍射仪(XRD, Flex 600)分析材料晶型结构;X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Scientific K-Alpha)分析材料表面组成;傅里叶红外光谱仪(FTIR, Bruker Tensor 27)分析材料特征官能团;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 700)测定材料元素含量;X射线能谱仪(EDS, XFlash 6)对材料所含元素进行半定量分析;振动样品磁强计(VSM, Quantum Design)分析材料的磁性;吸附分析仪(BET, TriStar 3000 V6.05)测定样品的比表面积;X射线荧光光谱仪(XRF, Panalytical E3)分析材料的化学成分。

1.4 静态吸附实验

在三角烧瓶中加入 50 mL 一定浓度的磷酸盐溶液及吸附剂,用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 溶液调节 pH, 200 r/min 振荡 8 h 后测定磷浓度。吸附剂对磷在 t 时刻单位吸附量 q_t , mg/g; 吸附平衡时单位吸附量 q_e , mg/g; 磷去除率 η , % 可分别通过式(1)、式(2)和式(3)计算。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: c_0 为初始磷浓度, mg/L; c_t 为 t 时刻磷浓度, mg/L; c_e 为吸附平衡时磷浓度, mg/L; V 为溶液的体积, mL; m 为吸附剂投加量, g。

1.5 等温吸附模型

配制 50 mL 初始磷浓度分别为 5、10、20、40、60、80、100、120、150 mg/L 的磷酸盐溶液, 调节其 pH 值为 6.00, 分别加入两种吸附剂各 0.1 g, 200 r/min 反应 8 h, 在 25、35 °C 两种温度条件下进行等温吸附实验。采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型拟合实验数据。

Langmuir 等温吸附方程为

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4)$$

Freundlich 等温吸附方程为

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

式中: c_e 为吸附平衡时磷浓度, mg/L; q_e 为吸附平衡时对磷的单位吸附量, mg/g; q_m 为吸附剂对磷最大单位吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附模型吸附常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 吸附模型吸附常数, mg/g。

1.6 动力学吸附模型

配制 50 mL 50 mg/L 的磷酸盐溶液, 调节其 pH 值为 6.00。投加 0.1 g 吸附剂, 于 25 °C、200 r/min 的条件下振荡 8 h, 固定时间取样, 测定溶液中磷浓度。采用准一级动力学模型与准二级动力学模型拟合实验数据。

准一级动力学模型为

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

准二级动力学模型为

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

式中: t 为反应时间, min; q_e 和 q_t 分别为平衡时刻对磷的单位吸附量和 t 时刻对磷的单位吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学模型常数, L/min; k_2 为准二级动力学模型常数, g/(mg·min)。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 SEM、EDS、ICP 及 BET 分析

图 1 为 VE、AVE、磁性蛭石(FeVE)、磁性酸化蛭石(FeAVE)、LaFeVE、LaFeAVE 的扫描电镜图。蛭石经酸活化后仍为层状结构, 其表面的大部分杂质被除去, FeVE 和 FeAVE 的表面均负载大量球状颗粒。LaFeVE 和 LaFeAVE 表面粗糙, 片层结构均有不同程度的断裂, 除球状颗粒外, 许多短棒状物质也负载在两者表面。EDS 结果(表 1)表明, LaFeVE 和 LaFeAVE 表面除原蛭石的化学组成 C、O、Mg、Al、Si、Fe 元素^[11]外, 还存在 La 元素, 说明 La 与两种吸附剂复合成功。此外, BET 结果(表 2)显示 LaFeAVE 和 LaFeVE 的比表面积、孔体积、孔径均较 VE 明显增加, 说明两者可为吸附提供更多活性位点。酸改性使蛭石的比表面积显著增加, LaFeAVE 的比表面积、孔体积大于 LaFeVE, 具有更优的吸附条件。

2.1.2 磁性分析

图 2 为 FeAVE、FeVE、LaFeAVE、LaFeVE 的 VSM 谱图。材料的剩余磁性和矫顽力均为 0, 表明具有超顺磁性; 饱和磁场强度分别为 22.72、20.89、15.29、13.05 emu/g。La 的负载使磁性有一定的衰减, 但 LaFeAVE 的磁性仍较优异, 有利于磁选回收及重复利用, 提高了 LaFeAVE 的应用性能。

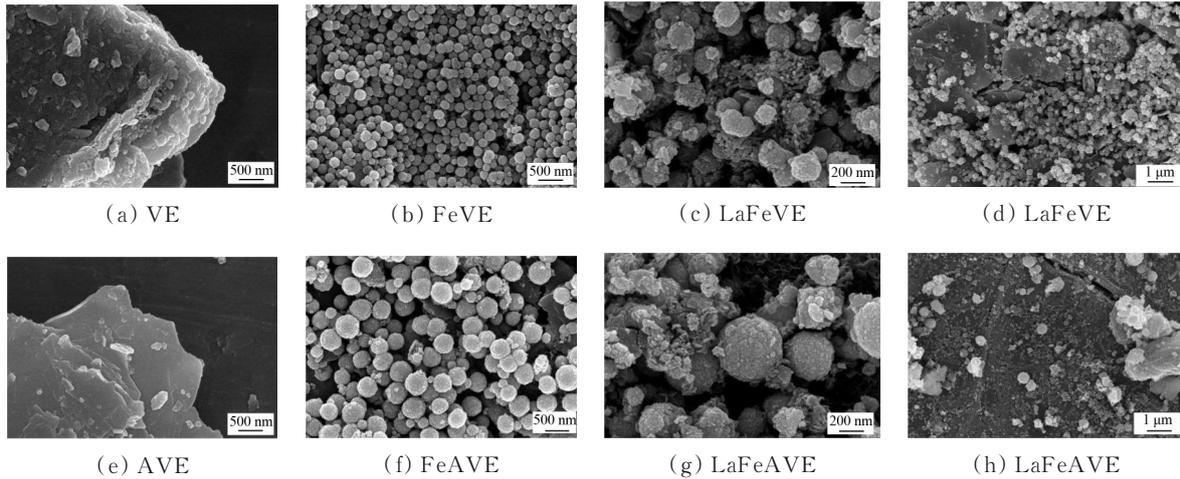


图 1 材料的 SEM 谱图

Fig. 1 SEM images of material

表 1 LaFeVE、LaFeAVE 的 EDS 及 ICP-OES 法检测结果

Table 1 EDS and ICP-OES detection results of LaFeVE and LaFeAVE

| 吸附剂 | 元素质量比/% | | | | | | | La 元素含量/ (mg/g) |
|---------|---------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------------------|
| | C | O | Mg | Al | Si | Fe | La | |
| LaFeVE | 7.100 | 23.63 | 1.500 | 1.490 | 5.380 | 37.92 | 22.98 | 87.465 |
| LaFeAVE | 5.050 | 38.51 | 8.320 | 6.560 | 16.030 | 23.62 | 1.900 | 94.486 |

表 2 VE、AVE、LaFeVE、LaFeAVE 的 BET 结果

Table 2 BET results of VE、AVE、LaFeVE and LaFeAVE

| 吸附剂 | $S_{BET}/(m^2/g)$ | d/nm | $V_{total}/(cm^3/g)$ |
|---------|-------------------|--------|----------------------|
| VE | 5.236 1 | 17.36 | 0.023 |
| AVE | 101.58 | 3.498 | 0.089 |
| LaFeVE | 13.066 | 25.18 | 0.086 |
| LaFeAVE | 19.812 | 24.62 | 0.112 |

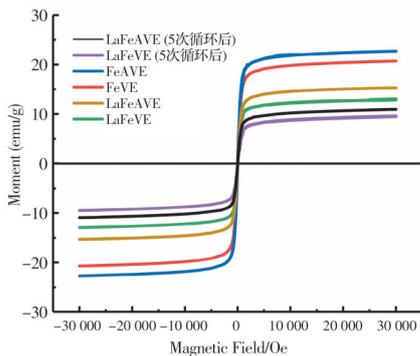


图 2 材料的 VSM 谱图

Fig. 2 VSM images of material

2.1.3 XRD 分析

图 3 为 LaFeAVE 和 LaFeVE 的 XRD 谱图。与

LaFeVE 相比较, LaFeAVE 在 40° 以上的衍射峰几乎消失, Al_2O_3 的衍射峰已不明显, 表明蛭石中大部分 Al_2O_3 等杂质在酸活化过程中被除去(表 3 显示蛭石中 Al_2O_3 含量经酸活化后明显降低), 层间孔道被疏通。在 10° 以下的衍射角比 LaFeVE 更低, 说明 LaFeAVE 的晶面层间距变得更大, 可能是由于蛭石的孔道被疏通使更多的 La 进入蛭石层间。在 20°~30° 的衍射峰强度明显减弱, 表明酸活化和镧、铁负载的过程中, 蛭石层间键能变弱可能引起层间晶面的排列部分错乱。此外, 两者均存在 Fe_3O_4 的衍射峰, LaFeVE 存在较明显的 $La(OH)_3$ 衍射峰, 结合相关研究^[12]可推测由扫描电镜发现的球状颗粒为磁性 Fe_3O_4 粒子, 短棒状物质为 $La(OH)_3$ 。然而, LaFeAVE 中 $La(OH)_3$ 的衍射峰并不明显, 表 1 显示在 LaFeAVE 表面的 La 的相对含量很少, 而用 ICP-OES 法测得其 La 含量 (94.486 mg/g) 却多 LaFeVE (87.465 mg/g), 说明可能有更多 La 进入酸化蛭石的层间或高度分散, 而吸附在蛭石层间表面的 La^{3+} 被水解形成水合镧, 会导致蛭石的电荷降低, 电中和效率更高, 进而提高蛭石对 La^{3+} 的吸附,

表 3 VE、AVE 的 XRF 检测结果

Table 3 XRF results of VE and AVE

| 蛭石 | 化合物质量占比/% | | | | | | | |
|-----|-----------|---------|-----------|-----------|---------|-------|-------|--------|
| | SiO_2 | TiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | MnO | MgO | CaO | K_2O |
| 酸化前 | 53.77 | 0.930 0 | 15.84 | 9.010 | 0.150 0 | 2.470 | 1.080 | 1.820 |
| 酸化后 | 65.53 | 2.410 0 | 10.19 | 7.480 | 0.089 0 | 4.290 | 2.470 | 3.498 |

超过蛭石的理论阳离子交换容量^[13]。由此表明La与酸化蛭石的复合形式发生了一定程度的改变,酸化蛭石可负载更多La。

2.2 等温吸附模型

LaFeVE和LaFeAVE分别在25、35℃时对磷

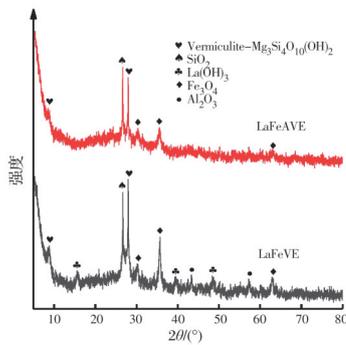


图3 材料的XRD谱图

Fig. 3 XRD images of material

表4 LaFeVE和LaFeAVE吸附磷的热力学参数

Table 4 Isotherm parameters of phosphorus adsorption on LaFeVE and LaFeAVE

| 吸附剂 | 温度/℃ | Langmuir模型 | | | Freundlich模型 | | |
|---------|------|--------------|--------------|--------|--------------|--------|--------|
| | | $q_m/(mg/g)$ | $K_L/(L/mg)$ | R^2 | $R_f/(mg/g)$ | $1/n$ | R^2 |
| LaFeVE | 25 | 27.36 | 11.173 | 0.9956 | 10.1238 | 0.2205 | 0.9891 |
| | 35 | 30.67 | 9.8588 | 0.9937 | 10.1462 | 0.2726 | 0.9911 |
| LaFeAVE | 25 | 36.66 | 7.6550 | 0.9981 | 11.1763 | 0.2770 | 0.9647 |
| | 35 | 40.01 | 7.1937 | 0.9925 | 12.2835 | 0.2876 | 0.9474 |

表5 吸附剂除磷能力对比

Table 5 Comparison of phosphorus adsorption capacity of adsorbent

| 材料 | 温度/℃ | $q_m/(mg/g)$ | La(ω) | P/La | 有无磁性 | 文献 |
|--------------------------|------|--------------|----------------|--------|------|------|
| VE | 25 | 2.160 | | | 无 | 本文 |
| AVE | 25 | 2.630 | | | 无 | 本文 |
| FeVE | 25 | 2.680 | | | 有 | 本文 |
| FeAVE | 25 | 3.030 | | | 有 | 本文 |
| LaFeAVE | 25 | 36.66 | 9.450 | 1.7384 | 有 | 本文 |
| LaFeVE | 25 | 27.36 | 8.750 | 1.4088 | 有 | 本文 |
| La改性凹凸棒土 | 25 | 12.08 | 4.260 | 1.2680 | 无 | [16] |
| La(OH) ₃ 改性蛭石 | 25 | 79.60 | 31.520 | 1.0191 | 无 | [17] |
| La改性膨润土 | 25 | 12.02 | 3.170 | 1.6971 | 无 | [18] |
| Al改性皮沙砂岩 | 25 | 4.210 | | | 无 | [19] |
| 铁改性热处理凹凸棒颗粒 | 25 | 4.270 | | | 无 | [20] |
| MgO改性生物炭 | 25 | 28.20~29.22 | | | 无 | [21] |
| 改性钢渣 | 25 | 1.977 | | | 无 | [22] |

2.3 动力学吸附模型

图5为LaFeVE和LaFeAVE吸附磷的准一级和准二级动力学模型拟合曲线。由图可知,前10 min内,LaFeVE对磷的吸附容量为13.93 mg/g,8 h可达到吸附平衡,吸附平衡容量为19.15 mg/g;LaFeAVE在前10 min内快速吸附,对磷的吸附容量达18.28 mg/g,4 h达到吸附平衡,吸附平衡容量为24.99 mg/g。由此可见,LaFeAVE吸附迅速,达

的吸附等温曲线如图4所示。Langmuir等温模型更适用于描述两种吸附剂在不同温度下对磷的吸附,进一步说明两者对磷的吸附主要是单分子层吸附^[14]。此外,温度的升高使两者对磷的吸附量增大,说明吸附过程是吸热反应。表4的拟合结果显示,LaFeAVE在不同温度下的最大饱和吸附量均大于LaFeVE,且在35℃下,LaFeAVE对P的理论最大饱和吸附量(40.01 mg/g)是LaFeVE(30.67 mg/g)的1.30倍,因此,酸化蛭石制备的吸附剂有更强的除磷性能。材料中P与La的摩尔比P/La是衡量镧利用率的常用指标^[15],表5显示LaFeAVE的P/La高于已报道的其他镧改性黏土矿物材料,吸附能力比未改性蛭石提高了15.97倍,与其他金属改性吸附剂相比也有较大的提高。因此,LaFeAVE是一种镧利用率高、吸附效果好的除磷吸附剂。

到吸附平衡的时间比LaFeVE缩短了一半。此外,表6的动力学参数表明LaFeVE和LaFeAVE对磷的吸附过程更符合准二级动力学模型,表明主要是化学吸附控制两者吸附磷的过程^[23]。

2.4 循环再生实验

图6显示LaFeAVE经5次循环再生后对磷吸附容量由24.99 mg/g减少至19.89 mg/g,减少了20%,经第6、7次再生后无明显变化。吸附容量在

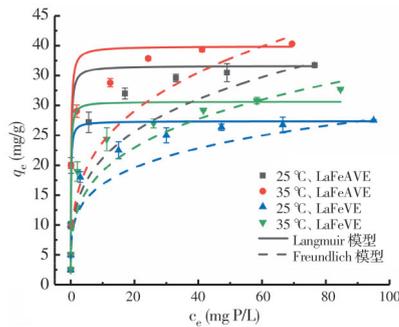


图 4 LaFeVE 和 LaFeAVE 对磷的吸附等温线

Fig. 4 Phosphorus adsorption isotherms of LaFeVE and LaFeAVE

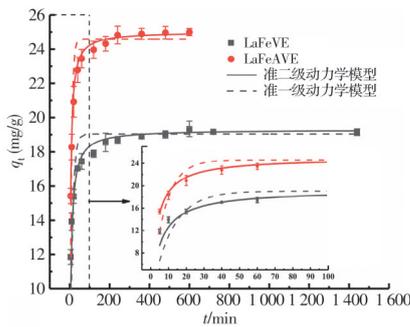


图 5 LaFeVE 和 LaFeAVE 对磷的反应动力学曲线

Fig. 5 Phosphorus adsorption kinetic of LaFeVE and LaFeAVE

前 5 次循环中逐渐下降的原因可能是 LaFeAVE 有部分活性位点再生后不可逆,而在接下来的循环再生实验中,LaFeAVE 上可能存在稳定残余的磷^[24],所以 LaFeAVE 在第 5 次循环后对磷的吸附容量基本稳定。而 LaFeVE 对磷的吸附容量由 19.15 mg/g 减少至 12.78 mg/g,减少了 33%,可见 LaFeAVE 的重复利用性优于 LaFeVE。此外,5 次循环利用后,LaFeAVE 和 LaFeVE 的饱和磁场强度分别为 10.90、9.21 emu/g(图 2),仍有较好的磁性。

2.5 吸附机制

2.5.1 静电作用与配体交换反应

LaFeVE 和 LaFeAVE 在初始 pH 值为 2.00~12.00 时的磷去除率如图 7(a) 所示。结果表明,溶液的初始 pH 值会影响两种吸附剂的除磷性能。pH 值从 2.00 升至 3.00 时,两者对磷的去除率骤增。pH 值由 8.00 升到 9.00 时,LaFeAVE 的磷去除率大幅度降低,LaFeVE 在 pH 值由 7.00 升到 8.00 也有

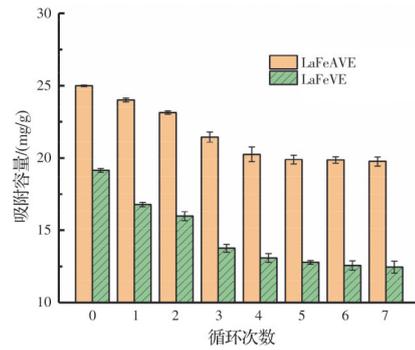


图 6 LaFeVE 和 LaFeAVE 的重复利用性

Fig. 6 Reusability of LaFeVE and LaFeAVE during phosphorus adsorption

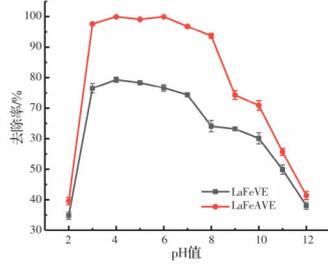
此现象。此外,LaFeAVE 在 pH 值为 3.00~8.00 时的磷去除率均在 93% 以上,其 pH 适用范围比 LaFeVE 更宽。而 pH 值大于 8.00 后,磷去除率不断降低。已知磷酸根存在形式和 pH 相关^[25],pH 值小于 2.15 时,溶液中主要物质是 H_3PO_4 ;pH 值在 2.15~7.20 时,溶液中主要物质是 $H_2PO_4^-$;pH 值在 7.20~12.33 时,溶液中主要物质是 HPO_4^{2-} 。其中,pH=2.00 时,不带电荷的 H_3PO_4 与吸附剂的静电吸引作用很弱,且负载在吸附剂上的 La 可能大量溶出,因此吸附效果很差。pH 值为 3.00~8.00 时,较多的 H^+ 使 LaFeAVE 表面的一 OH 质子化^[26],形成 $-OH_2^+$,使其对只带一个负电荷的 $H_2PO_4^-$ 静电吸引作用很强,此时吸附效果好。pH 值由 8.00 升至 9.00 时,吸附剂与带二价的 HPO_4^{2-} 亲和力较差,则去除率降低。pH 值继续升高后,吸附剂表面脱质子化,静电斥力使吸附率变低,同时,溶液中大量 OH^- 与 HPO_4^{2-} 竞争吸附位点,使吸附效果变得更差。此外,两种吸附剂在 pH 值为 12.00 时,仍对磷有吸附能力,说明吸附机制不仅是静电作用。

如图 7(b) 所示,pH 值在 2.00~10.00 之间,反应后溶液 pH 值升高。这是因为,在此 pH 值范围内,La 可能存在它的质子化形式 $LaOH_2^{+12}$,磷酸根和 $LaOH_2^+$ 产生的 OH^- 交换使溶液中的 OH^- 变多,导致溶液 pH 值升高。而 pH 值在 10.00 以上,反应后溶液的 pH 值降低主要是因为此时存在 La 的脱质子化形式 LaO^- ,其释放 H^+ ,从而整体 pH 值下降。由此可见,LaFeAVE 吸附除磷机制除静电作用外还有配体交换反应。

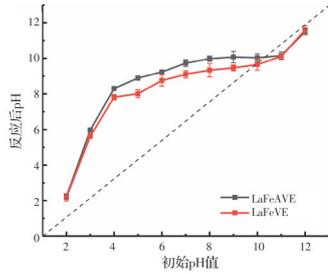
表 6 LaFeVE 和 LaFeAVE 吸附磷的动力学参数

Table 6 Kinetic parameters of phosphorus adsorption on LaFeVE and LaFeAVE

| 吸附剂 | 温度/°C | 准一级动力学模型 | | | 准二级动力学模型 | | |
|---------|-------|--------------|-----------|---------|--------------|--------------------------|---------|
| | | $q_e/(mg/g)$ | k_1/min | R^2 | $q_e/(mg/g)$ | $k_2/(g/(mg \cdot min))$ | R^2 |
| LaFeVE | 25 | 19.149 3 | 0.055 50 | 0.942 2 | 19.294 6 | 0.009 90 | 0.994 2 |
| LaFeAVE | 25 | 24.596 1 | 0.179 2 | 0.902 6 | 25.022 5 | 0.012 2 | 0.992 0 |



(a) 不同pH值下吸附剂的磷去除率



(b) 反应后溶液pH值变化

图 7 pH 值对 LaFeVE 和 LaFeAVE 吸附磷的影响

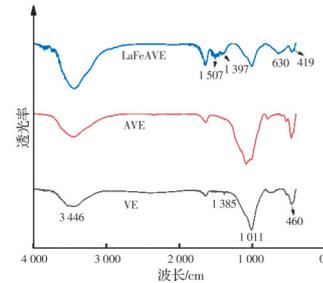
Fig. 7 Effect of pH on the adsorption of phosphorus by LaFeVE and LaFeAVE

2.5.2 球内络合反应

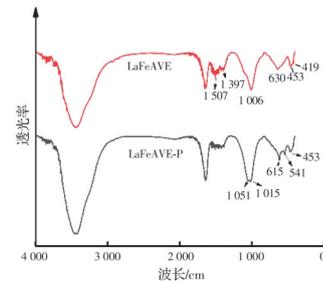
1) FTIR分析 图8(a)为VE、AVE、LaFeAVE红外光谱图。其中3446 cm⁻¹处的吸收峰是由蛭石层间水分子的O—H伸缩振动产生;位于1385 cm⁻¹处的吸收峰是由蛭石中Al—O—Al振动吸收产生;1011 cm⁻¹、460 cm⁻¹是由蛭石中Si—O—Si和Si—O—Mg的伸缩振动产生^[27]。AVE在1011 cm⁻¹、460 cm⁻¹处的Si—O—Si和Si—O—Mg伸缩振动吸收峰无明显变化,说明蛭石的结构在酸活化过程中未被破坏,在1385 cm⁻¹处的Al—O—Al振动吸收峰几乎消失,再次证明蛭石中大部分Al₂O₃等杂质在酸活化的过程中被除去。LaFeAVE在630 cm⁻¹左右出现Fe—O键的特征峰^[28],表明Fe₃O₄成功负载,在3446 cm⁻¹附近的吸收峰强度有明显增加,说

明酸化蛭石在负载铜、铁之后,其层间与铜、铁配位的一OH数量增多,LaFeAVE有更多的吸附位点。图8(b)为LaFeAVE吸附前后的红外光谱图,由图可知,LaFeAVE吸附磷后在1051 cm⁻¹和1015 cm⁻¹出现的吸收峰是由P—O键伸缩振动产生,在615 cm⁻¹、541 cm⁻¹出现的吸收峰是由O—P—O键弯曲振动产生^[29],磷成功吸附在LaFeAVE上。LaFeAVE在419 cm⁻¹处出现了La—O键的特征峰^[30],在1507 cm⁻¹和1397 cm⁻¹出现了更强的LaOCl的吸收峰^[31]和由La—OH引起的一OH的振动吸收峰^[29],然而这两种较强的吸收峰在吸附后明显减弱,这可能是由于磷酸盐与Cl⁻或者La—OH上的-OH发生了交换,形成了球内络合的结果。

2) XPS分析 图9为LaFeAVE吸附前后的XPS谱图。图9(a)表明LaFeAVE存在La、Fe、O元素,



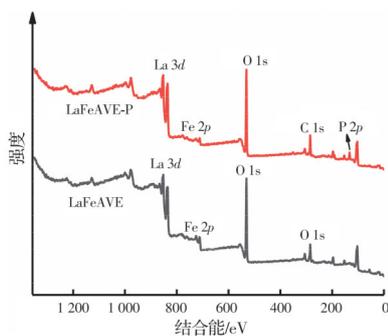
(a) VE、AVE、LaFeAVE的FTIR谱图



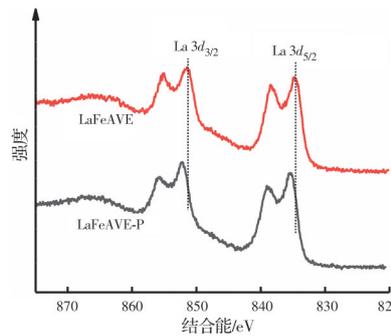
(b) LaFeAVE吸附前后的FTIR谱图

图 8 材料的FTIR谱图

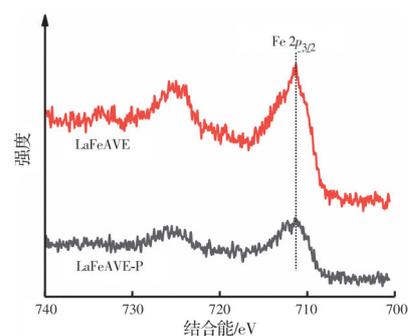
Fig. 8 FTIR images of material



(a) 全谱图



(b) La 3d



(c) Fe 2p

图 9 LaFeAVE吸附前后的XPS谱图

Fig. 9 XPS spectra of LaFeAVE before and after adsorption

而反应后出现的P 2p吸收带表明磷被成功吸附。此外,图9(b)显示,La在吸附磷前后的结合能状态发生了明显变化,La 3d_{5/2}由834.73 eV转移为835.49 eV,La 3d_{3/2}由851.46 eV转移为852.16 eV,La 3d峰位置结合能改变可能是价带的电子转移,并形成了La—O—P球内络合物^[32]。而图9(c)显示Fe 2p峰位置结合能在吸附磷前后未发生明显改变,说明LaFeAVE中的Fe₃O₄未提供吸附的活性位点。XPS进一步证实了球内络合反应的发生。

3 结论

1) 酸活化过程可除去蛭石中大部分Al₂O₃等杂质,使其比表面积增大,提高了La在蛭石上的负载量,LaFeAVE对磷的吸附能力比未改性蛭石提高了15.97倍。

2) LaFeAVE和LaFeVE对磷的吸附均符合Langmuir等温模型和准二级动力学方程,35℃下LaFeAVE的最大吸附量为40.01 mg/g,是LaFeVE(30.67 mg/g)的1.30倍。LaFeAVE达到吸附平衡的时间为4 h,比LaFeVE(8 h)缩短了一半。LaFeAVE在pH值为3.00~8.00时的磷去除率均在93%以上,比LaFeVE的pH适用范围更广。LaFeAVE的P/La为1.7384,高于LaFeVE(1.4088),具有较高的镧利用率。

3) 5次循环再生后,LaFeAVE对磷的吸附量基本保持稳定,比原来减少了20%,与LaFeVE(减少33%)相比有更好的重复利用性。此外,两者在5次循环再生后仍具有较好的磁性。

4) LaFeAVE吸附除磷机制主要是静电作用、配位体交换及球内络合反应。

参考文献

- [1] 万琼,贾真真,喻盈捷,等. 吸附除磷剂的研究进展[J]. 当代化工研究, 2020(21): 4-6.
WAN Q, JIA Z Z, YU Y J, et al. Research progress in phosphorus-removal adsorbents [J]. Modern Chemical Research, 2020(21): 4-6. (in Chinese)
- [2] ASHOUR E A, TONY M A. Eco-friendly removal of hexavalent chromium from aqueous solution using natural clay mineral: Activation and modification effects [J]. SN Applied Sciences, 2020, 2(12): 1-13.
- [3] BUGARČIĆ M, LOPIČIĆ Z, ŠOŠTARIĆ T, et al. Vermiculite enriched by Fe(III) oxides as a novel adsorbent for toxic metals removal [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 106020.
- [4] MORAES D S, RODRIGUES E M S, LAMARÃO C N, et al. New sodium activated vermiculite process. Testing on Cu²⁺ removal from tailing dam waters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 34-38.
- [5] GU S Q, WANG L, MAO X Y, et al. Selective adsorption of Pb(II) from aqueous solution by triethylenetetramine-grafted polyacrylamide/vermiculite [J]. Materials (Basel, Switzerland), 2018, 11(4): 514.
- [6] LIMA R R C, DE LIMA P D S, GREATI V R, et al. Sodium-modified vermiculite for calcium ion removal from aqueous solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(22): 9380-9389.
- [7] GAO J Q, ZHAO J, ZHANG J S, et al. Preparation of a new low-cost substrate prepared from drinking water treatment sludge (DWTS)/bentonite/zeolite/fly ash for rapid phosphorus removal in constructed wetlands [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261: 121110.
- [8] WANG B, ZHANG W, LI L, et al. Novel talc encapsulated lanthanum alginate hydrogel for efficient phosphate adsorption and fixation [J]. Chemosphere, 2020, 256: 127124.
- [9] SYRMANOVA K K, SULEIMENOVA M T, KOVALEVA A Y, et al. Vermiculite absorption capacity increasing by acid activation [J]. Oriental Journal of Chemistry, 2017, 33(1): 509-513.
- [10] MAQUEDA C, PEREZ-RODRIGUEZ J L, ŠUBRT J, et al. Study of ground and unground leached vermiculite [J]. Applied Clay Science, 2009, 44(1/2): 178-184.
- [11] PADILLA-ORTEGA E, LEYVA-RAMOS R, MENDOZA-BARRON J. Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite [J]. Applied Clay Science, 2014, 88/89: 10-17.
- [12] 陈玉婷. 镧改性磁性稻壳基生物炭除磷性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019: 24-26.
CHEN Y T. Preparation and characterization of the phosphate removal by La-modified magnetic biochar adsorbent [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019: 24-26. (in Chinese)
- [13] PASTOR P O, RODRÍGUEZ-CASTELLON E, GARCÍA A R. Uptake of lanthanides by vermiculite [J]. Clays and Clay Minerals, 1988, 36(1): 68-72.
- [14] XIAO L, LI Y, KONG Q, et al. From wastes to functions: preparation of layered double hydroxides from industrial waste and its removal performance towards phosphates [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021: 10.1007/s11356-21.
- [15] YANG J, YUAN P, CHEN H Y, et al. Rationally designed functional macroporous materials as new adsorbents for efficient phosphorus removal [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(19): 9983.

- [16] 苗琛琛,毛林强,陶德晶,等. 铜改性凹凸棒土的制备及其对水中磷酸盐的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7069-7074.
MIAO C C, MAO L Q, TAO D J, et al. Preparation of lanthanum-modified attapulgite and its adsorption of phosphate from water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(12): 7069-7074. (in Chinese)
- [17] 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]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 191-201.
- [18] 林娟,姚佳雯,魏笑,等. 铜改性膨润土对磷吸附特性、机理与影响因素[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(1): 7-12.
LIN J, YAO J W, WEI X, et al. Adsorption performance, mechanism and influence factors of phosphorus on phoslock [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(1): 7-12. (in Chinese)
- [19] WANG J P, ZHEN Q, XIN J W, et al. Phosphorus removal from aqueous solution using Al-modified Pisha sandstone [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 308: 127255.
- [20] 耿健,杨盼,唐婉莹. 铁改性热处理凹凸棒颗粒对水体磷的去除效果[J]. 环境工程, 2020, 38(10): 114-119.
GENG J, YANG P, TANG W Y. Phosphorus removal by the iron modified thermally treated granular attapulgite clay [J]. Environmental Engineering, 2020, 38(10): 114-119. (in Chinese)
- [21] OGINNI O, YAKABOYLU G A, SINGH K, et al. Phosphorus adsorption behaviors of MgO modified biochars derived from waste woody biomass resources [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(2): 103723.
- [22] 郑怀礼,葛亚玲,寿倩影,等. 改性钢渣的制备及其吸附除磷性能[J]. 土木建筑与环境工程, 2016, 38(6): 129-134.
ZHENG H L, GE Y L, SHOU Q Y, et al. Preparation of modified steel slag and its phosphate removal performance [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2016, 38(6): 129-134. (in Chinese)
- [23] WANG Z J, MIAO R R, NING P, et al. From wastes to functions: A paper mill sludge-based calcium-containing porous biochar adsorbent for phosphorus removal [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 593: 434-446.
- [24] 付军,范芳,李海宁,等. 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4882-4890.
FU J, FAN F, LI H N, et al. Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead(FMCB): An environmental friendly sorbent for phosphate removal [J]. Environmental Science, 2016, 37(12): 4882-4890. (in Chinese)
- [25] ZHANG X N, LIN X Y, HE Y, et al. Adsorption of phosphorus from slaughterhouse wastewater by carboxymethyl konjac glucomannan loaded with lanthanum [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 119: 105-115.
- [26] LIU J Y, ZHOU Q, CHEN J H, et al. Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215/216: 859-867.
- [27] 苏小丽. 河北灵寿蛭石的结构与表面性质调控及其反应机理[D]. 广州:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019: 41-70.
SU X L. Modification on structure and surface property of vermiculite from Linshou Hebei and the mechanism involved [D]. Guangzhou: Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry), 2019: 41-70. (in Chinese).
- [28] LI R H, WANG J J, ZHOU B Y, et al. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. Bioresource Technology, 2016, 215: 209-214.
- [29] WANG Z H, SHEN D K, SHEN F, et al. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar [J]. Chemosphere, 2016, 150: 1-7.
- [30] LIAO T W, LI T, SU X D, et al. $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal [J]. Bioresource Technology, 2018, 263: 207-213.
- [31] 朱鹏飞,任静,罗凤琳,等. $\text{La}/\text{酸化膨润土}$ 吸附剂的表征与除磷性能[J]. 光谱实验室, 2013, 30(5): 2521-2524.
ZHU P F, REN J, LUO F L, et al. Characterization and phosphorus removal performance of lanthanum/acidified bentonite sorbent [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(5): 2521-2524. (in Chinese)
- [32] ZHANG L, WANG Z H, XU X, et al. Insights into the phosphate adsorption behavior onto 3D self-assembled cellulose/graphene hybrid nanomaterials embedded with bimetallic hydroxides [J]. Science of the Total Environment, 2019, 653: 897-907.