

硅藻土负载镧对水体中磷酸根的吸附研究

汪勇强¹, 张小平¹, 魏燕富², 钟雪敏^{2,3}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广东广州 510006; 2. 中国科学院广州地球化学研究所
中科院矿物学与成矿重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室,
广东广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

[摘要] 经超声混合、干燥和煅烧, 在硅藻土上负载镧(D-La)。采用 XRD、SEM 和 N₂ 吸附脱附曲线表征其结构和形貌, 通过系列吸附实验研究其对磷的吸附特性。表征结果表明, 含镧化合物为碳酸氧镧(La₂O₂CO₃), 均匀地负载在硅藻土表面。吸附结果表明, D-La 能对磷酸根快速吸附, 2 h 内基本达到吸附平衡, 吸附动力学曲线符合拟二级动力学模型, Langmuir 模型能更好地拟合 D-La 对磷的吸附, D-La 对磷的最大吸附量为 80.90 mg/g。

[关键词] 硅藻土; 镧; 磷; 吸附

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2019)01-0041-04

Research on the adsorption capability of diatomite-loaded lanthanum for phosphate radicals in water

Wang Yongqiang¹, Zhang Xiaoping¹, Wei Yanfu², Zhong Xuemin^{2,3}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Science & Technology, Guangzhou 510006, China;
2. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny/Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials Research & Development, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS),
Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Lanthanum has been successfully loaded on diatomite by getting through supersonic mixing, drying and calcination processes. Its structure and shape have been characterized by means of XRD, SEM and N₂ adsorption-desorption curve, and the adsorption characteristics for phosphate investigated through systematical adsorption experiments. The characterization results indicate that the lanthanum-containing compound is lanthanum oxygen carbonate, which is loaded evenly on the surface of diatomite. The adsorption results show that the phosphate radicals can be adsorbed by D-La quickly, and reach adsorption equilibrium within 2 h, the adsorption kinetic curve conforms to pseudo second-order kinetic model, and Langmuir model can fit adsorption isotherm of D-La for phosphorus better, and the maximum adsorption capacity of D-La for phosphorus is 80.90 mg/g.

Key words: diatomite; lanthanum; phosphate; adsorption

随着工业化进程的加剧, 水体富营养化已成为一个全球性环境问题, 水体中磷、氮等营养元素含量过高。吸附法是目前研究和应用较多的除磷方法^[1], 其中, 氧化镧或氢氧化镧等镧系吸附剂中的镧和磷酸根离子易于配位结合, 是目前常用的除磷吸附材料^[2]。

硅藻土具有大孔结构, 不易被堵塞, 利于过滤废水, 是除磷材料的理想载体^[3]。近年来一些研究^[4]将 Me_xO_y/Me_x(OH)_y 负载于硅藻土用于吸附水体中的磷, 表现出高效的吸附能力。但目前金属氧化物或氢氧化物负载硅藻土除磷吸附剂对磷的吸附量低, 主

要原因是: (1) 金属氧化物或氢氧化物对磷内层配位能力低, 对磷的吸附量低; (2) 金属氧化物或氢氧化物颗粒负载不均匀, 堵塞大孔结构, 导致过滤性能较差; (3) 金属氧化物或氢氧化物与硅藻土较少形成化学键, 不利于金属氧化物负载, 导致颗粒在水中流失, 造成二次污染。

鉴于以上问题, 笔者利用溶液燃烧法在硅藻土表面均匀负载镧纳米颗粒, 通过 XRD、SEM 和 N₂ 吸附脱附曲线对硅藻土上负载镧(D-La)进行物相、形貌和孔结构等分析, 并通过 pH、干扰离子影响实验及

动力学等温线实验探讨其对磷的吸附特性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:硅藻土原土采自吉林省长白县,经预处理后使用。磷酸二氢钾(KH_2PO_4),天津市福晨化学试剂厂;硝酸镧($\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;甘氨酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$),上海伯奥生物科技有限公司,以上试剂均为分析纯。

仪器:磷酸根浓度用紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)测定,测试波长 680 nm;pH 利用 pH S-3C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)测定;XRF 利用 RIX 2000 型 X 射线荧光光谱仪(日本 Rigaku)进行主量元素分析,采用 4 kW 超薄端窗型(30 μm),铑靶 X 射线管,分析精度优于 1%~5%,碳含量在 Vario EL III Universal CHNOS 元素分析仪(德国艾力蒙塔)上完成;SEM 在 SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜(日本日立公司)上完成,加速电压为 1.5 kV;XRD 在 D8 Advance 型衍射仪(德国布鲁克公司)上进行,带有 Ni 过滤器和 Cu K_α 靶($\lambda=0.154 \text{ nm}$),加速电压为 40 kV,加速电流为 40 mA,扫描速度为 $3(^{\circ})/\text{min}$,步长为 0.01° ; N_2 吸脱附等温线分析的仪器为 ASAP 2020 型 N_2 吸脱附等温线分析仪(美国麦克仪器公司),测试环境为液氮温度(77 K)下,样品测试之前在 250°C 真空条件下脱气 12 h,样品的比表面积通过 BET 方程计算得出。

1.2 硅藻土负载镧实验

硅藻土预处理:称取硅藻土原土 100 g 于大烧杯中,加 1 L 水混合均匀后转移到量筒中,搅拌均匀,静置一段时间,吸出上层液体,底层样品洗涤、烘干。过 0.150 mm(100 目)筛后置于烧杯后,加入质量分数为 30%的硫酸溶液,经加热、搅拌、冷却、离心干燥及烘干后,在马弗炉内 400°C 煅烧 2 h,研磨过 0.075 mm(200 目)筛,得到实验用硅藻土(D)。

D-La 材料的制备:分别称 0.82 g $\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.238 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$,溶于烧杯中,并加少量水超声混合,再加入 0.59 g 经预处理未煅烧的硅藻土,超声 30 min 使充分混合,转移至瓷舟内干燥后,移到马弗炉内 400°C 煅烧 2 h,研磨过 0.075 mm(200 目)筛备用,即得到吸附材料 D-La。

废水水样:实验采用模拟废水,将购买的 KH_2PO_4 在 105°C 烘箱内烘 2 h,去除残余水分,按照特定浓度配磷酸根溶液。

pH 影响实验:将 1 000 mg/L KH_2PO_4 溶液的 pH 分别调至 2~11,分别称取 50 mg 吸附剂加到 20 mL 不同 pH 的 KH_2PO_4 溶液中,置于摇床内,在 200 r/min、 25°C 条件下振荡 24 h,根据不同溶液中的剩余磷酸根浓度,从而得出溶液 pH 对吸附剂吸附特性的影响。

干扰离子影响实验:准确称取 50 mg 吸附剂于 50 mL 的离心管中,加入 1 000 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液 20 mL,并加入不同浓度的干扰离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} (低浓度 0.01 mol/L、高浓度 0.1 mol/L),置于摇床内,在 200 r/min、 25°C 条件下充分振荡 24 h。从而比较不同干扰离子对吸附剂吸附磷酸根性能的影响。

吸附动力学实验:取 50 mg 吸附剂置于 50 mL 离心管内,加入 1 000 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液 20 mL,置于摇床内,在 200 r/min、 25°C 条件下振荡,分别在不同时间点测定管内剩余溶液磷酸根浓度,动力学吸附数据分别采用拟一级和拟二级动力学曲线拟合。

吸附等温线实验:取 50 mg 吸附剂置于 50 mL 离心管内,分别加入 20 mL 不同浓度的 KH_2PO_4 溶液,置于摇床内,在 200 r/min、 25°C 条件下振荡 24 h,测定各离心管内剩余磷酸根浓度。等温吸附数据采用 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型进行拟合比较。

1.3 PO_4^{3-} 测定方法

采用磷钼钼蓝比色法,用紫外分光光度计测定溶液中的磷的浓度(DZ/T 0064.61—93)。

2 结果和分析

2.1 D-La 表面形貌分析

D 和 D-La 的 SEM 见图 1。

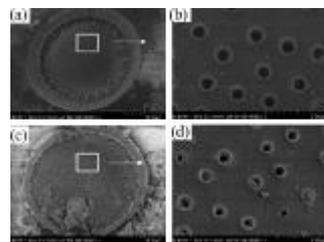


图 1 D(a)和 D-La(c)及其孔结构局部放大(b,d)的 SEM

由图 1 可知,D 的壳体呈圆筛状,其表面存在明显可见的丰富大孔结构。孔为通透管状结构,孔间基本没有杂质,这表明酸洗对硅藻土的杂质去除效果好。硅藻土表面负载镧之后,硅藻土表面、孔内均匀负载纳米颗粒,镧化合物基本没有团聚,D-La 中大孔被镧填充而变小,但仍保留清晰的大孔结构,并未被镧化合物完全堵塞。表明镧均匀负载在硅藻土上。

2.2 D-La 物相分析

D 和 D-La 的 XRD 见图 2。

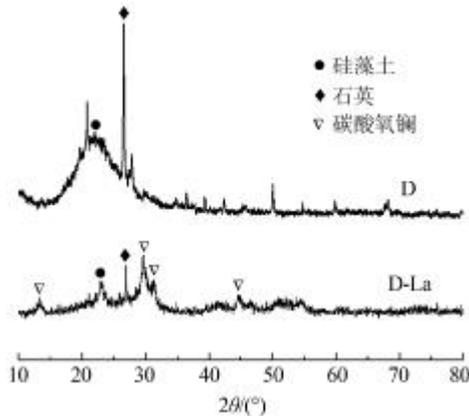


图 2 D 和 D-La 的 XRD

由图 2 可知,D 在 22.0°左右有较宽的衍射峰,其主要成分对应于无定形的 SiO_2 , 出现在 26.52°处尖锐衍射峰, 归属于硅藻土中石英杂质。D-La 在 22.0°左右也出现了硅藻土宽衍射特征峰,表明镧负载在硅藻土上未对其结构造成破坏。另外,在 13.087°、29.527°、31.271°、44.394°处衍射峰增强分别对应于碳酸氧镧($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)的(020)、(130)、(101)和(200)晶面(PDF#48-1113),表明镧以化合态 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 形式负载于硅藻土内外表面。

2.3 D-La 比表面积测定

N_2 吸脱附等温线分析仪的吸附材料比表面积测定结果为:D 的比表面积为 28.678 m^2/g ,D-La 的比表面积为 14.534 m^2/g ,结果表明,负载镧之后硅藻土比表面积下降了将近 50%。

2.4 元素分析

为了得出镧在硅藻土上的实际含量,笔者利用 XRF 测定 D-La 中的元素含量,结果见表 1。

表 1 D-La 的 XRF 结果

元素	O	Si	La	Al	K	%
质量分数	44.886	26.899	26.356	0.979	0.34	
元素	Na	Ca	Fe	Ti	Mg	%
质量分数	0.185	0.129	0.098	0.060	0.058	

由表 1 可知,La 质量分数达 26.356%,与 Si 质量分数持平。材料中除了 Si、O、La,还有 Al、Fe、Ca 和 Ti 等其他元素,说明 D-La 中含有其他少量杂质。

2.5 pH 影响实验

对于 D-La 吸附剂而言,合适的溶液 pH 有利于对磷酸根的去除。为此,实验配 1 000 mg/L 的 KH_2PO_4 模拟废水,采用 HCl 或者 NaOH 调节其 pH,用 D-La 去吸附,结果表明,pH 对 D-La 的吸附能力有很大影响。 $\text{pH} \leq 6$ 时,D-La 吸附剂对磷的吸附量较高,超

过 50 mg/g ,而且吸附量变化不大。 $\text{pH} > 6$ 时,D-La 吸附剂对磷的吸附量急剧下降,当 pH 为 11 时,吸附量降至 10.2 mg/g 。

这是因为, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 表面水解含许多羟基,当硅藻土表面负载 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 后, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 与硅羟基进行结合,形成含 Si—O—La 化学键^[5]。当 pH 较低时,导致 La—OH 结合体中的氢原子对外界中的负电荷有极大的静电引力。因此 D-La 吸附剂对磷的吸附量较高。随着溶液 pH 升高,溶液中氢氧根浓度升高,D-La 表面的 La—OH 与溶液中氢氧根的吸引力大于与磷酸根的亲合力。所以吸附剂表面的活性位点被氢氧根占据,导致 D-La 吸附剂对磷的吸附量下降。

2.6 干扰离子影响实验

溶液中存在一些干扰离子,可能会影响 D-La 吸附剂对磷的吸附能力。实验选取了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 4 种阴离子,浓度分别选为 0.01 mol/L 和 0.1 mol/L ,来探究其对磷的吸附效果影响,结果见图 3。

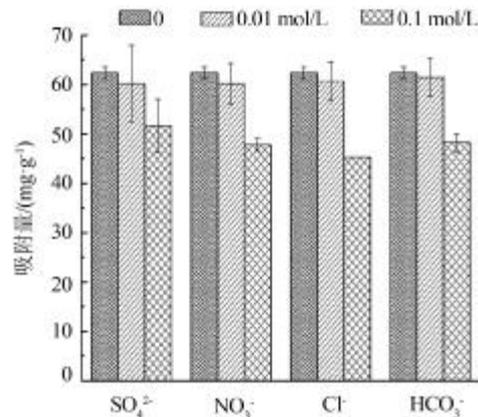


图 3 溶液中干扰离子对磷吸附的影响

由图 3 可知,4 种阴离子对磷吸附均存在影响,浓度为 0.01 mol/L 时,吸附量减少 1.5 mg/g 左右,影响忽略不算;浓度较大时,吸附量减少大约 22%,吸附剂对磷仍保持较高的吸附量。因此,即使在溶液中含大量的上面 4 种阴离子,该吸附剂对磷仍保持较高的吸附选择性。

2.7 动力学实验

通过吸附动力学实验探究该吸附剂吸附磷达到吸附饱和所需要的时间,D-La 的动力学曲线见图 4。

由图 4 可知,D-La 对磷的吸附符合拟二级动力学模型,相关系数 R^2 约为 0.98。从吸附趋势可以看出,吸附材料对磷的吸附初期吸附较快,吸附曲线陡直,吸附时间为 20 min 时,吸附量达到平衡时的 70%左右,120 min 时吸附接近平衡,120 min 后,吸附比较慢。原因可能是磷首先在吸附材料表面进行

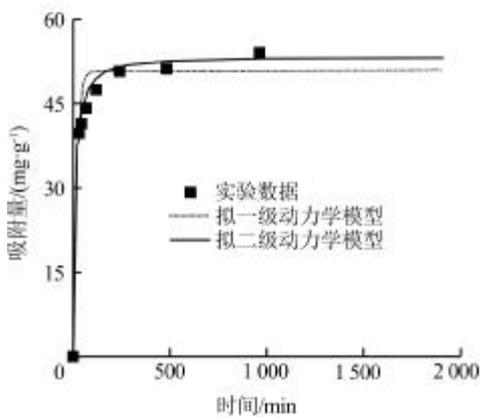


图4 D-La的动力学曲线

快速的化学吸附,此过程完成后,接着是磷向该材料里面扩散,导致后续吸附缓慢。所以,D-La对磷的吸附可能是化学吸附和物理吸附的相互作用,其中,化学吸附占主导作用。

D-La的吸附动力学拟合参数见表2。

表2 D-La的吸附动力学拟合参数

样品	拟一级动力学模型				拟二级动力学模型		
	$q_e(\text{exp})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
D-La	57.26	0.058	50.91	0.94	0.0019	53.57	0.98

2.8 等温线实验

D-La的Freundlich、Langmuir等温线曲线见图5。

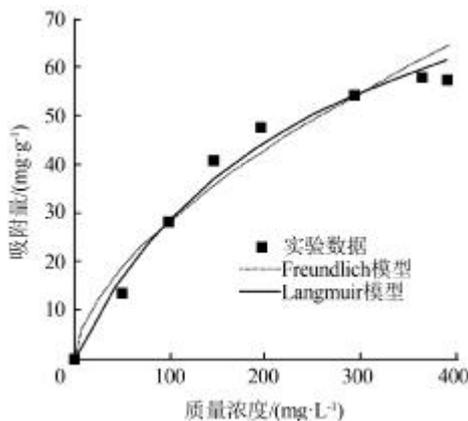


图5 D-La吸附等温线曲线

由图5可知,Langmuir模型的匹配程度高于Freundlich,相关系数 R^2 分别为0.98和0.94,D-La磷吸附行为更符合Langmuir模型。

D-La的Freundlich、Langmuir等温模型拟合参数见表3。

表3 D-La等温模型拟合参数

样品	Freundlich等温模型			Langmuir等温模型			
	$k_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	
D-La	2.250	0.598	0.939	2	80.905	0.00882	0.980

由表3可知,该材料对磷的理论最大吸附量约为80.9 mg/g。

D-La对磷具有较高的吸附量原因可能是:(1)负载镧后,材料表面增加了La—OH,该结构容易与磷酸根发生配位反应^[6],极大地提高了吸附材料的吸附能力(纯硅藻土对磷几乎没有吸附);(2)镧元素均匀负载在硅藻土表面,增加活性吸附位点与磷的接触面积;(3)镧负载在硅藻土上后,改变了硅藻土表面的电负性,使之易与磷酸根阴离子通过静电作用结合。

3 结论

(1)经过超声混合、干燥及煅烧,成功将镧均匀地负载在硅藻土上,该制备吸附剂方法简单易操作,重复性好。

(2)在酸性条件下,D-La对磷均有较好的吸附效果。

(3)吸附剂对磷的吸附速度快,2 h吸附就接近平衡,吸附行为符合拟二级动力学模型;吸附量高,最大吸附量可达到80.9 mg/g,吸附等温线符合Langmuir模型,D-La对磷的吸附以化学吸附为主,化学吸附是吸附量大、吸附速度快的主要原因。

综上所述,D-La有望成为一种极具应用前景的去除富营养化的吸附材料。

参考文献

[1] 唐朝春,陈惠民,刘名,等.利用吸附法除磷研究进展[J].工业水处理,2015,35(7):1-4.

[2] Zuo Y, Fu X, Chen Y, et al. Phosphorus removal from wastewater using a lanthanum oxide-loaded ceramic adsorbent [J]. Adsorption - Journal of the International Adsorption Society, 2016, 22(8): 1091-1098.

[3] 金洋,王春贺,黄帮蕊,等.硅藻土的特点及其应用进展[J].硅酸盐通报,2016,35(3):810-814.

[4] Yao H, Peng J, Yu Q, et al. Preparation and phosphorous removal performance of FeOOH coated diatomite [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(5): 24-27.

[5] Liu N, Wu Z, Li M, et al. Low-temperature preparation of a mesoporous silica superbase by employing the multifunctionality of a La₂O₃ interlayer[J]. Chemcatchem, 2017, 9(9): 1641-1647.

[6] Fang L, Shi Q, Nguyen J, et al. Removal mechanisms of phosphate by lanthanum hydroxide nanorods: Investigations using EXAFS, ATR-FTIR, DFT and surface complexation modeling approaches[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 92(1): 135-149.

[作者简介] 汪勇强(1991—), 硕士。E-mail: 2455825583@qq.com。
[收稿日期] 2018-11-05(修改稿)