



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202106129

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

李迎春, 董良飞, 仝驰, 等. 稀土改性凹凸棒土对低浓度磷的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(10): 3214-3222.

LI Yingchun, DONG Liangfei, TONG Chi, et al. Performance of rare earth modified attapulgite on the adsorption of low concentration phosphorus wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(10): 3214-3222.

稀土改性凹凸棒土对低浓度磷的吸附性能

李迎春¹, 董良飞^{1,✉}, 仝驰¹, 仲慧赟¹, 鲁光辉²

1. 常州大学环境与安全工程学院, 常州 213000

2. 盱眙县中材凹凸棒石粘土有限公司, 盱眙 211700

第一作者: 李迎春(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 污水处理技术。E-mail: 443087451@qq.com

✉通信作者: 董良飞(1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制工程。E-mail: dlf@cczu.edu.cn

摘要 为提高凹凸棒土对污水中低浓度磷的吸附能力, 制备了稀土改性凹凸棒土(Nd-ATP、Ce-ATP、Y-ATP、La-ATP、Pr-ATP), 且将其用于低浓度含磷($TP=1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)废水的吸附处理, 比较了 5 种吸附剂的除磷性能、吸附动力学和等温线模型, 以及改性前后的结构组成和表面基团变化。结果表明: 当 pH 为 3 时, 改性凹凸棒土除磷效果最好, TP 去除率为 84%~98%; 共存 HCO_3^- 对吸附剂除磷有较强的抑制作用, SO_4^{2-} 和 Cl^- 对 TP 吸附的影响几乎可以忽略; 准二级动力学模型和 Langmuir 等温线模型能较好描述该吸附除磷过程。其中, pH、投加量、共存阴离子对 Y-ATP 除磷效果影响最小; Y-ATP 对 TP 的吸附容量最大, 为 $12.94\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。稀土改性凹凸棒土吸附剂除磷主要遵循球内络合机理, 其中吸附剂表面的羟基基团起关键作用。

关键词 凹凸棒土; 稀土改性; 低浓度含磷废水; 吸附除磷

作为水生生态系统的主要养分^[1], 磷(P)是引起湖泊富营养化的关键营养元素, 可导致藻类过度繁殖和水质恶化^[2], 其触发水体富营养化的阈值浓度可低至 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[3]。全球约有 30%~50% 的水源由于淡水中含有过量溶解磷而面临富营养化问题^[4]。调节总磷浓度、减少磷源输入是解决富营养化的重要途径。

传统污水除磷方法主要有生物处理、化学沉淀、离子交换和吸附^[5]。其中, 吸附具有易于操作、去除效率高、污泥产生少、成本低等特点, 被认为是除磷的最佳选择^[6]。除了使用沸石、活性炭和生物炭等吸附剂除磷, 近年来, 由于凹凸棒土易获得且体量大, 比传统的吸附剂更环保、更具成本效益^[7]。凹凸棒土($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)是一种水合 Mg-Al 硅酸盐矿物, 具有固有通道和纳米结晶度的纤维层状结构。与其他材料相比, 凹凸棒土由于具有高度多孔的微结构、阳离子交换能力强和活性表面官能团多等优势, 故可将其作为潜在的除磷吸附剂应用于大规模废水治理^[8]。

近年来, 相关学者已经探索了对天然凹凸棒土进行改性以克服其局限性并提高吸附磷酸盐能力的方法。稀土具有较活泼的化学性质, 能与周期表中许多元素反应, 生成络合物, 其与无机配体形成络合物的稳定性顺序由大到小为 $\text{PO}_4 > \text{CO}_3 > \text{F} > \text{SO}_4 > \text{SCN} > \text{NO}_3 > \text{Cl}$ ^[9]。稀土吸附剂具有可选择

收稿日期: 2021-06-25; 录用日期: 2021-09-13

基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划(SJ CX21-1193); 江苏省研究生科研与实践创新计划(SJ CX21-1192)

性、吸附效果好、吸附容量高、易于再生等特点，且能替代贵金属，在含磷废水处理中应用前景广阔，因此，开展稀土在废水除磷方面的研究具有一定意义^[10]。在过去的 20 a 中，由于镧 (La) 系吸附剂对磷酸盐具有亲和力强、吸附效果好的优点，被广泛用于废水除磷。但使用除 La 以外的其他稀土元素去除磷酸盐却鲜有报道，且目前大多数研究集中在对高浓度磷的去除，而对低浓度磷去除研究较少。

为此，本研究以凹凸棒土 (ATP) 为原料，分别使用钕 (Nd)、铈 (Ce)、钇 (Y)、镧 (La)、镨 (Pr) 对凹凸棒土的表面进行了改性，旨在制备出吸附效果好、选择性吸附强的环境友好型高效吸附除磷剂，以为低浓度含磷废水的处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

实验所用凹凸棒土取自江苏省盱眙县中材凹凸棒石粘土有限公司，所用药品皆为分析纯 (AR)：盐酸、氢氧化钠、硝酸钕、硝酸铈、硝酸镨、硝酸镧、硝酸铈、磷酸二氢钾、表面活性剂十八烷基三甲基溴化铵等；实验中所有溶液均由去离子水配制。

1.2 稀土改性凹凸棒土制备

将破碎研磨后的凹凸棒土过 350 目筛后，置于马弗炉内 400 °C 焙烧 1 h 后，自然冷却，备用。称取经过热处理的凹凸棒土置于 250 mL 锥形瓶中，再加入 50 mL 浓度为 0.4 mol·L⁻¹ 的硝酸钕，用保鲜膜密封后置于恒温振荡箱中，在 40 °C、200 r·min⁻¹ 下反应 24 h 后，加入 20 mL 浓度为 50 mmol·L⁻¹ 的十八烷基三甲基溴化铵溶液，继续反应 24 h 后，再置于 105 °C 烘干，所得固体材料即为钕改性凹凸棒土 (Nd-ATP)。铈改性凹凸棒土 (Ce-ATP)、钇改性凹凸棒土 (Y-ATP)、镧改性凹凸棒土 (La-ATP)、镨改性凹凸棒土 (Pr-ATP) 制备方法与钕改性凹凸棒土相同。

1.3 吸附实验

1) 投加量的影响。分别称量 0.01~0.05 g 的稀土改性凹凸棒土吸附剂 (Nd-ATP、Ce-ATP、Y-ATP、La-ATP、Pr-ATP) 加入到 100 mL 质量浓度为 1 mg·L⁻¹ 的 TP 溶液中，调节 pH 为 3，在 25 °C、300 r·min⁻¹ 下反应 24 h，吸附完成后，测定 TP 的质量浓度并计算其去除率。

2) 初始 pH 的影响。分别称量 0.04 g 的稀土改性凹凸棒土吸附剂加入到 100 mL 质量浓度为 1 mg·L⁻¹ 的 TP 溶液中，调节 pH 为 3、5、7、9、11，在 25 °C、300 r·min⁻¹ 下反应 24 h，吸附完成后，测定 TP 的质量浓度并计算其去除率。

3) 共存阴离子的影响。分别称量 0.04 g 的稀土改性凹凸棒土吸附剂加入到 100 mL 浓度为 1 mg·L⁻¹ 的 TP 溶液中，按 1 mg·L⁻¹ 投加 HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 以及混合离子溶液，在 25 °C、300 r·min⁻¹ 下反应 24 h，吸附完成后，测定 TP 的质量浓度并计算其去除率。

4) 吸附动力学。分别称量 0.04 g 的稀土改性凹凸棒土吸附剂加入 100 mL 质量浓度为 1 mg·L⁻¹ 的 TP 溶液中，调节 pH 为 3，在 25 °C、300 r·min⁻¹ 下反应，在 0~360 min 内测定 TP 的质量浓度，并计算其吸附量。采用准一级动力学 (式 (1)) 和准二级动力学模型 (式 (2)) 描述稀土改性凹凸棒土吸附剂对 TP 的吸附过程。

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

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

式中： q_e 为平衡吸附量，mg·g⁻¹； q_t 为 t 时刻的吸附量，mg·g⁻¹； t 为吸附时间，min； k_1 为准一级动力学速率常数，min⁻¹； k_2 为准二级动力学速率常数，g·(mg·min)⁻¹。

5) 吸附等温线。分别称量 0.05 g 的稀土改性凹凸棒土吸附剂加入 100 mL 浓度为 5、10、20、

30、40、50 mg·L⁻¹ 的 TP 溶液中, 调节 pH 为 3, 在 25 ℃、300 r·min⁻¹ 下反应 24 h, 并计算 TP 的吸附量。采用 Langmuir(式 (3)) 和 Freundlich 模型(式 (4)) 对吸附过程进行拟合。

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: Q_m 为最大吸附容量, mg·g⁻¹; Q_e 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; b 为 Langmuir 模型常数, L·mg⁻¹; n 为 Freundlich 模型常数; K_f 为 Freundlich 模型常数, mg·g⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

1) SEM 表征分析。稀土改性前后凹凸棒土 SEM 照片如图 1 所示。图 1(a) 中天然凹凸棒土呈条状或纤维状, 通过棒状单晶的紧密排列, 形成晶体束然后聚集在一起^[11]; 表面呈现出带有棒束的倒塌层状结构, 且具有较为均匀的孔隙, 为负载稀土提供了良好环境。改性后凹凸棒土(图 1(b)~(f))凹凸棒土单晶排列更加独立和分散, 表面孔隙增大。其原因可能是: 高温改性致使白云石和碳酸钙等杂质被去除, 原有分子之间的键合力减弱, 孔道疏通^[12], 在表面活性剂十八烷基三甲基溴化铵的作用下, 晶体束的团聚现象弱化。

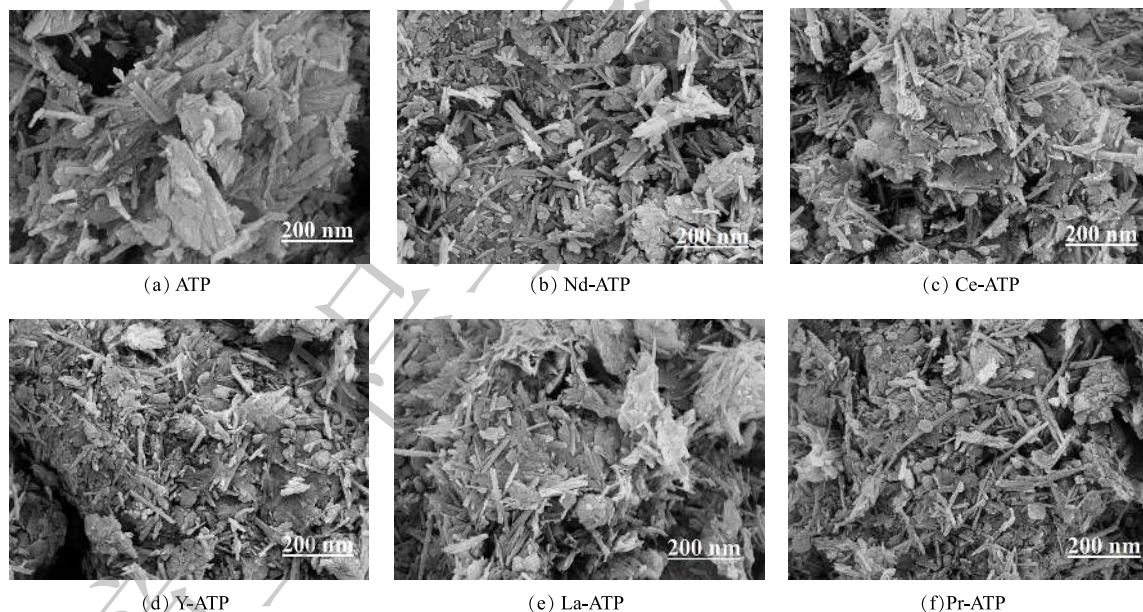


图 1 稀土改性前后凹凸棒土 SEM 图谱

Fig. 1 SEM images of attapulgite before and after rare earth modification

2) XRD 表征分析。稀土改性前后凹凸棒土的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可见, 天然凹凸棒土中含有凹凸棒石、白云石和石英, 经过高温焙烧后, 凹凸棒石、白云石、石英的强度虽均有不同程度地减弱^[13], 但改性后凹凸棒土 XRD 谱图的基线基本不变, 峰的强度、数量保持相对不变。这说明, 在一定温度下凹凸棒土具有热稳定性^[14]。凹凸棒土经稀土改性后, 在 29.1°处有稀土氧化物的衍射峰存在, 表明稀土已经成功负载于凹凸棒土表面^[15]。

3) FT-IR。稀土改性前后凹凸棒土 FT-IR 图谱如图 3 所示。由图 3 可见: 凹凸棒土中四面体和八面体结构的内部—OH 拉伸振动峰为 3 553 cm⁻¹; 3 416 cm⁻¹ 是结构水中将 Mg 和 Al 连接在四面体和八面体之间的羟基官能团的拉伸振动带; Si—O₃—C 的反对称拉伸振动峰组对应于 1 027 cm⁻¹。

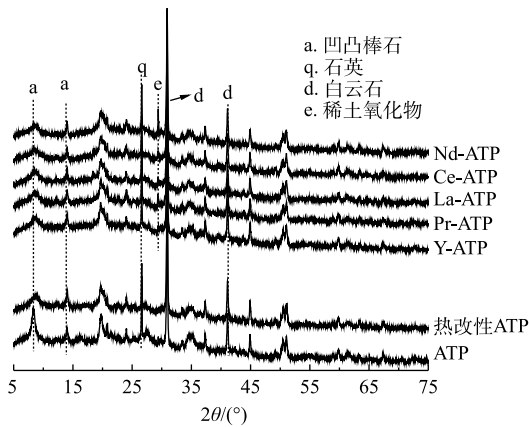


图 2 稀土改性前后凹凸棒土 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of attapulgite before and after rare earth modification

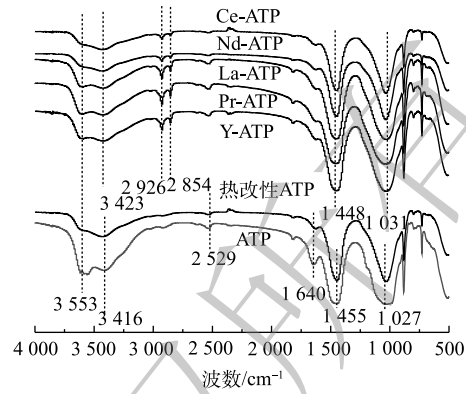


图 3 稀土改性前后凹凸棒土 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of attapulgite before and after rare earth modification

对比热改性前后凹凸棒土的红外光谱变化可发现，原 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 529\ \text{cm}^{-1}$ 处归属于凹凸棒土吸附水和沸石水的振动峰消失。其原因可能是：高温焙烧后的凹凸棒土表面吸附水、沸石水依次脱羟基，但仍保留结构水和部分结晶水^[16]。如图 3 所示，稀土改性凹凸棒土后，凹凸棒土骨架的振动峰略有偏移，均向波数高的方向移动且凹凸棒土的—OH 振动峰均有不同程度上的降低；改性后的凹凸棒土红外光谱中出现了几处新峰， $2\ 854\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 926\ \text{cm}^{-1}$ 处为—NH₂ 的振动吸收峰，这表明经过表面活性剂十八烷基三甲基溴化铵改性后，已有氨基被修饰到凹凸棒土表面。

4) XRF 表征分析。稀土改性前后凹凸棒土 XRF 数据见表 1。由表 1 可知，与天然凹凸棒土相比，稀土改性后的凹凸棒土中钙、镁、铝、铁等含量均有不同程度的减少，这应该是稀土元素通过与上述离子发生交换反应从而成功负载到凹凸棒土表面^[17]；Ce-ATP 表面负载 Ce 氧化物含量为 3.78%，高于其他几种改性凹凸棒土稀土氧化物占比，其原因可能是 Ce 元素与钙、镁、铝等离子交换的能力更强。

2.2 投加量的影响

由图 4 可知，随着投加量逐渐增加，5 种稀土改性后的凹凸棒土对 TP 的去除率均呈现先增大后不变的趋势。一般而言，当投加量过小时，溶液中的磷酸根离子远多于改性凹凸棒土所能提供的吸附位点，因此 TP 去除率较低；当投加量持续增加时，吸附剂提供的吸附位点也随之增加，溶液中剩余的磷酸根离子可附着在吸附剂的表面，因此，TP 去除率不断增加。从实验结果看，当吸附剂用量为 $0.3\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，5 种稀土改性凹凸棒土对 TP 的去除率均达到了 70%，其中 Y-ATP 的去除率显著高于其余 4 种吸附剂，去除率可达 98%。当吸附剂用量增加至 $0.4\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，5 种稀土改性凹凸棒土对 TP 的去除率均达到了 98% 以上。此时，溶液残余 TP 质量浓度由 $0.9\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 急剧下降到 $0.02\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，达到地表 I 类水标准。当投加量继续增加，TP 去除率和溶液残余 TP 质量浓度均不再发生变化。当天然凹凸棒土投加量由 $0.10\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $0.50\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，TP 去除率最高为 6%，与稀

表 1 稀土改性前后凹凸棒土主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of attapulgite before and after rare earth modification

样品	化学组成/%					
	ATP	Nd-ATP	Ce-ATP	Y-ATP	La-ATP	Pr-ATP
SiO ₂	47.26	45.16	44.04	44.93	45.14	45.29
CaO	15.02	14.84	14.18	15.52	14.84	14.94
MgO	13.04	13.04	13.873	12.87	12.89	13.17
Al ₂ O ₃	11.06	10.75	10.316	10.54	10.71	10.73
Fe ₂ O ₃	8.987	8.37	7.255	8.533	8.438	8.228
K ₂ O	2.6	2.271	1.808	2.369	2.371	2.249
TiO ₂	1.45	1.35	1.09	1.37	1.34	1.34
P ₂ O ₅	0.204	0.194	0.134	0.182	0.191	0.209
MnO	0.109	0.096 7	0.077 3	0.091 6	0.091 2	0.094 5
稀土氧化物	—	2.93	3.78	2.308	3.01	2.73

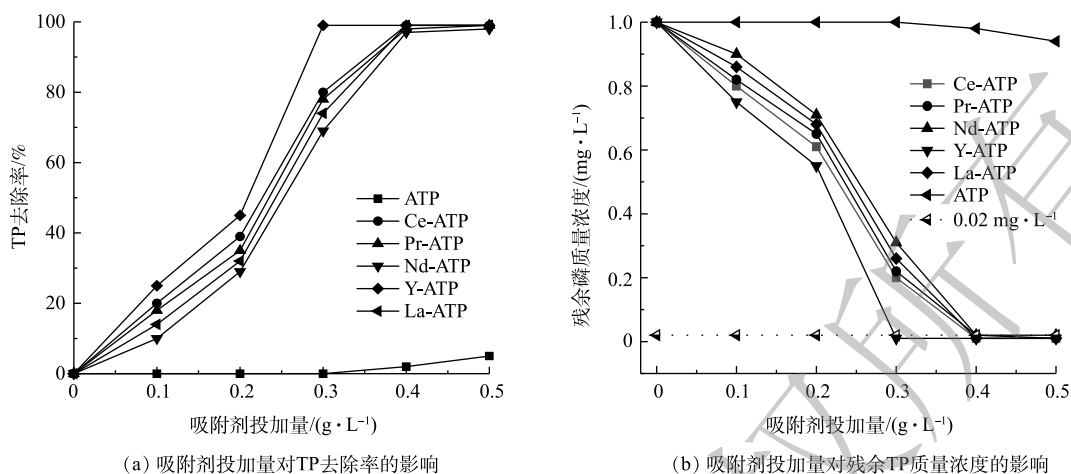


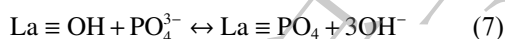
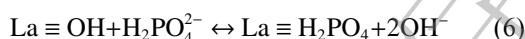
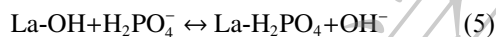
图4 吸附剂投加量对TP去除效果的影响

Fig. 4 Effect of adsorbent dosage on the removal effect of TP

土改性后的凹凸棒土 TP 去除率相差近 17 倍, 这说明使用稀土改性凹凸棒土去除 TP 是高效可行的。

2.3 初始 pH 的影响

由图 5 可知, 当 pH 为 3 时, 吸附剂除磷效果最好, 其中 Ce-ATP、Y-ATP 和 La-ATP 对 TP 去除率可达 98%, Nd-ATP 和 Pr-ATP 效果略差, 约为 84%。除 Y-ATP 外, 其他几种吸附剂的 TP 去除率均随 pH 的增加有不同程度的降低。当 pH 为 3~7 时, 磷酸盐以 H_2PO_4^- 为主要形式存在于水体中^[18], 而随着 pH 的增加, 磷酸盐逐渐转化为 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 。稀土和磷酸根之间可能的化学反应如式 (5)~式 (7) 所示 (以 La 为例)。



随着 pH 的升高, 吸附剂表面所带的负电荷与磷酸根离子之间的静电斥力增加, 表面的羟基离子也会与磷酸根离子发生竞争^[19], 稀土氧化物与磷酸根离子反应形成的络合物减少, 从而导致 TP 的去除率降低。当 pH>9 时, 5 种吸附剂的 TP 去除率骤降, 这与稀土在高 pH 的溶液中发生溶解有关。当 pH 为 3~9 时, Y-ATP 的去除率较稳定, 均可达到 98%, 表明其受 pH 的影响较小, 可应用于不同 pH 的水体环境中。

2.4 共存阴离子的影响

由表 2 可知, SO_4^{2-} 和 Cl^- 对磷酸盐的吸附影响几乎可以忽略, HCO_3^- 和混合离子对于 Nd-ATP、Ce-ATP、Pr-ATP 这 3 种吸附剂除磷效果影响较大, Nd-ATP、Pr-ATP 去除率下降近 35%, Ce-ATP 去除率下降近 20%。这可能是由于 HCO_3^- 会与磷酸根离子竞争吸附位点, 致使磷酸根离子可用吸附位点减少, 稀土氧化物与磷酸根离子反应形成的络合物减少, 从而导致 TP 去除率降低。几种阴离子对磷酸盐吸附效果影响由大到小为混合离子> HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- 。

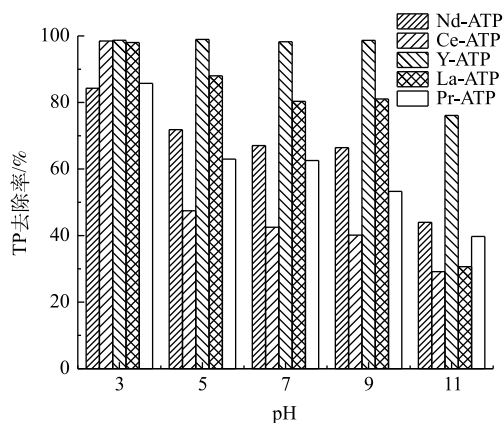


图5 初始 pH 对 TP 去除率的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on TP removal rate

2.5 吸附动力学

稀土改性凹凸棒土吸附除磷准一级和准二级模型拟合曲线如图 6 所示。由图 6 可知，随着吸附时间的增加，5 种稀土改性凹凸棒土对 TP 的吸附量不断增加直至逐渐趋于稳定。吸附剂除磷初始阶段吸附速率较快，在 20 min 时达到平衡吸附容量的 60%~77%，在 40 min 内达到平衡吸附容量的 92%~97%，绝大部分磷酸盐在前 60 min 内被吸附，大约在 100 min 时吸附达到平衡。这可能是因为，经过稀土改性后的凹凸棒土表面存在大量的有效活性位点，磷酸根离子与这些有效活性位点快速结合，随着吸附位点被逐渐占据，反应速率逐渐减慢直至达到平衡^[20]。由表 3 可见，与准一级模型相比，准二级模型对磷酸盐的吸附数据具有更好的适用性(可决系数 R^2 值更高，均大于 0.92)，表明该过程主要以化学吸附为主。

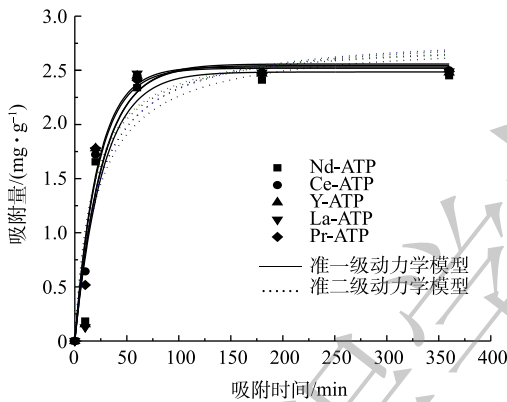


图 6 稀土改性凹凸棒土吸附除磷动力学模型

Fig. 6 Kinetic model of phosphorus removal by adsorption of rare earth modified attapulgite

2.6 吸附等温线

稀土改性凹凸棒土吸附除磷 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合如图 7 所示，模型常数和相关系数见表 4。由图 7 可知，在 TP 浓度较低的情况下，吸附量均随 TP 平衡浓度的升高而增大，当 TP 达到一定浓度后，吸附量的上升趋势逐渐趋于平稳。由表 4 可见，相对 Freundlich 模型，Langmuir 模型的方程可决系数 R^2 ($R^2 > 0.99$) 更高。表明稀土改性凹凸棒土对 TP 的吸附过程是一种以单分子层化学吸附为主^[17]。溶液中磷酸根离子浓度与吸附剂表面液膜的浓度差增加，有利于磷酸根离子向吸附剂表面迁移，最终达到单位质量吸附剂的最大吸附量^[19]。由 Langmuir 模型可知，Nd-ATP、Ce-ATP、Y-ATP、La-ATP 和 Pr-ATP 的最大吸附量分别为 11.95、

表 2 共存阴离子对 TP 去除率的影响

Table 2 The effect of coexisting anions on TP removal rate

共存阴离子	TP去除率%				
	Nd-ATP	Ce-ATP	Y-ATP	La-ATP	Pr-ATP
HCO ₃ ⁻	53.92	71.15	95.46	90.6	59.22
SO ₄ ²⁻	96.26	94.91	96.71	94.91	93.1
Cl ⁻	96.74	98.09	98.09	98.09	97.64
PO ₄ ²⁻	95.91	95.91	97.67	97.23	97.67
混合离子	57.51	81.29	97.29	97.13	57.51

表 3 稀土改性凹凸棒土吸附除磷动力学拟合参数

Table 3 Kinetic parameters of adsorption and removal of phosphorus by rare earth modified attapulgite

吸附剂	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$Q_e/$ (mg·g ⁻¹)	$K_1/$ min ⁻¹	R^2	$Q_e/$ (mg·g ⁻¹)	$K_2/$ (g·(mg·h ⁻¹))	R^2
Nd-ATP	2.543	0.041	0.885	2.829	0.053	0.933 8
Ce-ATP	2.541	0.050	0.888	2.799	0.066	0.933 7
Y-ATP	2.600	0.038	0.874	2.910	0.047	0.924 9
La-ATP	2.604	0.041	0.873	2.904	0.051	0.924 1
Pr-ATP	2.558	0.046	0.876	2.829	0.059	0.927 5

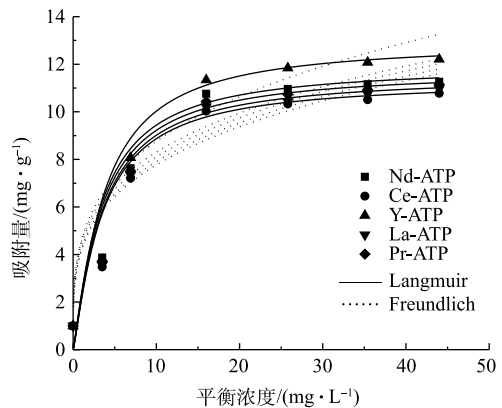


图 7 稀土改性凹凸棒土吸附除磷等温线模型

Fig. 7 Isotherm model of phosphorus adsorption by rare earth modified attapulgite

11.32、12.94、11.53 和 11.76 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.7 吸附机理分析

结合已有文献报道以及本研究所得实验结果,可以进一步推测稀土改性凹凸棒土吸附除磷机理。实现对磷酸根离子选择性吸附的3种方法为氢键、形状互补和球内络合,稀土改性凹凸棒土对磷酸根离子的选择性吸附更符合球内络合(图8)。图8(a)阐明了3种类型的球内络合,磷酸根离子可以在金属颗粒表面形成单核单齿(1个金属原子和1个氧来自磷酸根离子)、单核双齿(1个金属原子和2个氧来自磷酸根离子)和双核双齿(2个金属原子和2个氧来自磷酸根离子)络合物^[21]。

经表面活性剂十八烷基三甲基溴化铵改性后,阳离子与凹凸棒土纤维晶间的水合阳离子发生了离子交换,晶体内部结构打开,间距加大,提高了凹凸棒土对磷酸根的吸附能力。由XRD和XRF的表征结果可知,经5种稀土元素改性的凹凸棒土均形成相同晶型的稀土氧化物(吸附活性成分),Nd、Ce、La、Pr同属于镧系元素。有研究^[22]表明,La和Ce具有相同的除磷机制。由此推测,5种稀土改性凹凸棒土的除磷机理可能相似。以La为例,由图8(b)可知,La以凹凸棒土为载体,负载在凹凸棒土棒晶表面。在含磷废水中,La的表面被羟基覆盖,La改性凹凸棒土表面的基团主要以La-OH形式存在,总体上氢氧化镧表面带正电荷。在配体交换过程中,La表面羟基被另一种配体磷酸根取代,配体与La原子之间形成共价化学键,磷酸盐在La颗粒表面形成双核双齿络合物,从而形成磷酸镧沉淀,继而达到除磷目的。

表4 稀土改性凹凸棒土吸附除磷等温线拟合参数
Table 4 Fitting parameters of P adsorption isotherm by rare earth modified attapulgite

吸附剂	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	b	R^2	K_f	n	R^2
Nd-ATP	11.95	0.261	0.991	4.550	0.261	0.875
Ce-ATP	11.32	0.271	0.995	4.164	0.271	0.884
Y-ATP	12.94	0.278	0.996	4.602	0.280	0.885
La-ATP	11.53	0.270	0.995	4.240	0.271	0.887
Pr-ATP	11.76	0.266	0.994	4.398	0.266	0.885

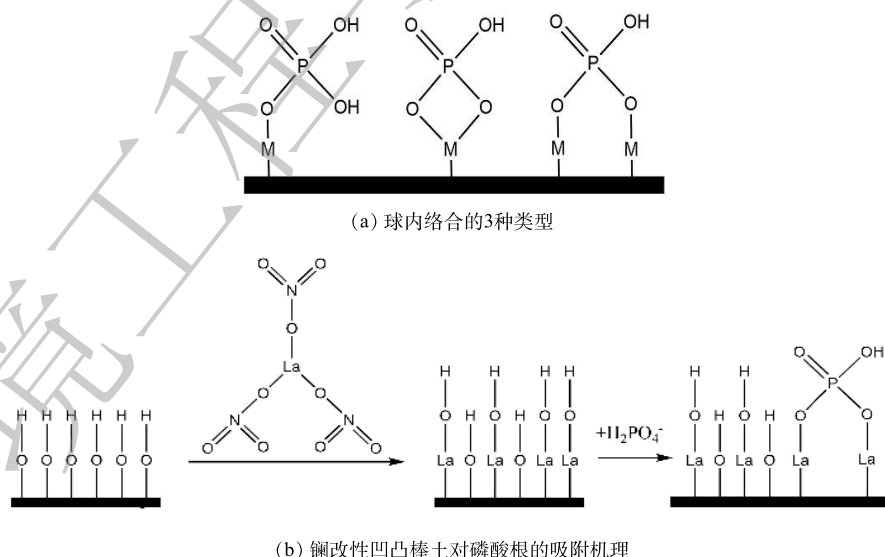


图8 La 吸附 H_2PO_4^- 机理

Fig. 8 Mechanism of H_2PO_4^- adsorption by La

3 结论

1) 稀土改性凹凸棒土(Nd-ATP、Ce-ATP、Y-ATP、La-ATP和Pr-ATP)吸附除磷效率随pH值的增加而降低, Y-ATP在pH 3~9时保持相对稳定的TP去除率;共存 HCO_3^- 在很大程度上抑制了稀土

改性凹凸棒土对 TP 的吸附。

2) 当初始 TP 浓度为 $5\sim 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Langmuir 吸附模型能更好地描述稀土改性凹凸棒土吸附除磷过程, Y-ATP 对 TP 的吸附容量最大, 为 $12.94\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当初始 TP 浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 准二级动力学模型能更好地描述稀土改性凹凸棒土吸附除磷过程, 吸附过程主要以单分子层化学吸附为主。

3) XRD、SEM、FT-IR、和 XRF 表征结合除磷结果表明, 稀土改性凹凸棒土吸附除磷主要遵循球内络合机理, 吸附剂表面羟基起关键作用。

4) 稀土改性凹凸棒土吸附剂可应用于低浓度含磷废水处理, 具有除磷效率高、吸附容量大和选择性吸附等优点。

参 考 文 献

- [1] WANG S, JIN X, ZHAO H, et al. Phosphorus fractions and its release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River area in China[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 273: 109-116.
- [2] YIN H, REN C, LI W. Introducing hydrate aluminum into porous thermally-treated calcium-rich attapulgite to enhance its phosphorus sorption capacity for sediment internal loading management[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 704-712.
- [3] REITZEL K, ANDERSEN F O, EGEMOSE S, et al. Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water[J]. *Water Research*, 2013, 47(8): 2787-2796.
- [4] YIN H, HAN M, TANG W. Phosphorus sorption and supply from eutrophic lake sediment amended with thermally-treated calcium-rich attapulgite and a safety evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 671-678.
- [5] WANG H, WANG X, MA J, et al. Removal of cadmium (II) from aqueous solution: A comparative study of raw attapulgite clay and a reusable waste-struvite/attapulgite obtained from nutrient-rich wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 66-76.
- [6] HONG S H, NDINGWAN A M, YOO S C, et al. Use of calcined sepiolite in removing phosphate from water and returning phosphate to soil as phosphorus fertilizer[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 270: 110817.
- [7] HUANG R, LIN Q, ZHONG Q, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution by modified attapulgite clay[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(4): 4994-5008.
- [8] LI X, ZHANG X, WANG X, et al. Phytoremediation of multi-metal contaminated mine tailings with *Solanum nigrum* L. and biochar/attapulgite amendments[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 180: 517-525.
- [9] 邓春玲. 稀土吸附剂废水深度脱磷[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
- [10] 李彬. 稀土吸附剂微污染水深度除磷研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [11] YIN H, YAN X, GU X. Evaluation of thermally-modified calcium-rich attapulgite as a low-cost substrate for rapid phosphorus removal in constructed wetlands[J]. *Water Research*, 2017, 115: 329-338.
- [12] XU C, QI J, YANG W, et al. Immobilization of heavy metals in vegetable-growing soils using nano zero-valent iron modified attapulgite clay[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 686: 476-483.
- [13] WANG Q, WEN J, HU X, et al. Immobilization of Cr(VI) contaminated soil using green-tea impregnated attapulgite[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123967.
- [14] BOUDRICHE L, CALVET R, CHAMAYOU A, et al. Influence of different wet milling on the properties of an attapulgite clay, contribution of inverse gas chromatography[J]. *Powder Technology*, 2021, 378: 29-39.
- [15] YIN H, YANG P, KONG M, et al. Use of lanthanum/aluminum co-modified granulated attapulgite clay as a novel phosphorus (P) sorbent to immobilize P and stabilize surface sediment in shallow eutrophic lakes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123395.
- [16] SUN P, ZHANG W, ZOU B, et al. Preparation of EDTA-modified magnetic attapulgite chitosan gel bead adsorbent for the removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II)[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 182: 1138-1149.
- [17] 苗琛琛, 毛林强, 陶德晶, 等. 镧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): 7070-7074.
- [18] YIN H, KONG M. Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent[J]. *Desalination*, 2014, 351: 128-137.
- [19] 刘晨, 张美一, 潘纲. 超薄水滑石纳米片除磷效果与机理[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(9): 2446-2456.
- [20] 杨树润, 张世熔, 冯灿, 等. 4种镧改性海藻粉末对养殖废水中磷的去除[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2357-2368.
- [21] WU B, WAN J, ZHANG Y, et al. Selective Phosphate Removal from Water and Wastewater using Sorption: Process Fundamentals and Removal Mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(1): 50-66.
- [22] 崔有为, 李杰, 杜兆富. 镧、铈改性沸石对污水除磷性能和机制的比较研究[J]. *中国稀土学报*, 2016, 34(4): 461-467.

(责任编辑: 曲娜)

Performance of rare earth modified attapulgite on the adsorption of low concentration phosphorus wastewater

LI Yingchun¹, DONG Liangfei^{1,*}, TONG Chi¹, ZHONG Huiyun¹, LU Guanghui²

1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000, China

2. Xuyi County Sinoma Attapulgite Clay Corporation, Xuyi 211700, China

*Corresponding author, E-mail: dlf@cczu.edu.cn

Abstract In order to improve the adsorption capacity of attapulgite towards low concentration phosphorus in sewage, rare earth modified attapulgite (Nd-ATP, Ce-ATP, Y-ATP, La-ATP, Pr-ATP neodymium, cerium, yttrium, lanthanum, praseodymium) adsorbents were prepared to treat low-concentration phosphorus-containing (TP=1 mg·L⁻¹) wastewater. The phosphorus removal performance, adsorption kinetics and isotherm models of five adsorbents were compared, as well as the changes in the structure, composition and surface groups before and after modification. The results showed that at pH 3 the modified attapulgite had the best phosphorus removal effect, and the TP removal rate was 84%~98%; the coexisting HCO₃⁻ had a strong inhibitory effect on the phosphorus removal, while SO₄²⁻ and Cl⁻ had almost negligible effects. The quasi-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model could better describe the process of phosphorus removal process than other models. Among them, pH, dosage, and coexisting anions had the least influence on the phosphorus removal effect of Y-ATP yttrium modified attapulgite; Y-ATP yttrium modified attapulgite had the largest adsorption capacity for phosphorus TP, which was 12.94 mg·g⁻¹. The phosphorus removal of rare earth modified attapulgite adsorbent mainly followed the intra-sphere complex mechanism, of which the surface hydroxyl groups on the adsorbent played a key role.

Keywords attapulgite clay; rare earth modification; low-concentration phosphorus-containing wastewater; phosphorus removal by adsorption