

# 锆柱撑膨润土对水中磷的吸附和再生性能研究

钱程<sup>a</sup>, 刘兴勇<sup>b</sup>, 杨虎<sup>a</sup>, 曹洪岩<sup>b</sup>

(四川理工学院 a. 分析测试中心; b. 化学工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:**以膨润土为原料,采用浸渍法制备羟基锆改性膨润土,并用于水中磷的吸附。考察了锆/膨润土(Zr/R-B)摩尔质量比为0.2 mmol/g, 0.4 mmol/g, 0.6 mmol/g, 0.8 mmol/g, 1.0 mmol/g, 1.2 mmol/g时磷的吸附性能,研究了吸附时间、初始浓度和pH等因素对羟基锆改性膨润土吸附磷的影响,并对吸附机理进行分析。结果表明:改性后膨润土磷吸附性能显著提高,Zr/R-B为0.8 mmol/g时磷吸附效果较好。吸附动力学可用拟二级动力学方程描述,吸附等温线符合Langmuir模型,吸附为化学吸附,且温度为293 K条件下,理论最大吸附量为13.3 mg/g。pH的升高不利于磷的吸附。0.1 mol/L NaOH条件下,经过5次循环再生,羟基锆改性膨润土对磷的吸附量降低18.6%。SEM-EDS、pH和XPS分析表明,磷的吸附机理主要为配体交换。

**关键词:**锆;膨润土;磷;吸附;再生

**中图分类号:**X522

**文献标志码:**A

## 引言

随着经济的不断发展,水体中磷超标成为当前环境污染的突出问题,这不仅破坏了生态平衡,也给人类生活带来潜在威胁<sup>[1-2]</sup>,因此,除磷显得尤为重要。常用的除磷方法主要包括生物法<sup>[3]</sup>、化学沉淀法<sup>[4]</sup>和吸附法<sup>[5]</sup>,其中吸附法因其操作简便、成本较低、可再生等优点备受关注<sup>[6]</sup>。

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的天然矿石<sup>[7-9]</sup>,在我国储量丰富,而且也是一种对环境友好型黏土,同时具备较强的离子交换能力<sup>[10]</sup>。但将膨润土直接用于磷的吸附,效果并不理想,为提高磷吸附能力,对其

进行功能化改性是必要的。文献调研发现,关于改性膨润土除磷已有一定研究,且主要集中于Fe、Al、Mg、Ca和La改性<sup>[11-13]</sup>,而在众多无机功能化试剂中,水和氧化锆具备环境友好,无毒,稳定<sup>[14-15]</sup>以及磷亲和性好<sup>[16]</sup>等特点,被视为一种极具潜力的除磷剂。姜博汇等<sup>[17]</sup>采用沉淀法制备了羟基锆改性膨润土,研究了其除磷性能,但对其再生和吸附机理未进行深入探讨,同时,采用沉淀法易造成活性成分与膨润土的物理混合,吸附和再生时会不可避免的发生脱落,从而造成改性试剂浪费,实际应用的经济性较差。

本文采用浸渍法制备锆柱撑膨润土,探究其对磷的吸附和再生性能,并对其结构、吸附机理进行表征和分

收稿日期:2018-03-12

基金项目:四川省科技支撑计划项目(2014GZ0132);四川省教育厅科研创新团队项目(17TD0025);精细化工助剂及表面活性剂四川省高校重点实验室开放基金项目(2016JXY03)

作者简介:钱程(1989-),男,四川射洪人,助理实验师,硕士,主要从事水污染控制和环境功能材料方面的研究,(E-mail)qiancheng30@163.com

析,进一步理解磷的吸附过程。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和试剂

材料:膨润土原料(Raw Bentonite)购自上海试四赫维化工有限公司,记为R-B。

试剂:八水氧氯化锆,氢氧化钠,磷酸二氢钾,浓盐酸等试剂均为分析纯,由国药集团化学试剂公司生产。使用水均为去离子水。

### 1.2 吸附剂制备

称取10.0 g R-B,置于250 mL三口烧瓶中,并依次加入100 mL不同浓度的氧氯化锆溶液,其中Zr/R-B(n/wt)分别为0.2 mmol/g,0.4 mmol/g,0.6 mmol/g,0.8 mmol/g,1.0 mmol/g和1.2 mmol/g,323 K下搅拌反应6 h后,经抽滤、洗涤、323 K温度下恒温干燥24 h研磨,过120~200目筛后,作为吸附剂备用。Zr/R-B为0.2 mmol/g,0.4 mmol/g,0.6 mmol/g,0.8 mmol/g,1.0 mmol/g和1.2 mmol/g下所制备的吸附剂分别记为Zr<sub>0.2</sub>-B,Zr<sub>0.4</sub>-B,Zr<sub>0.6</sub>-B,Zr<sub>0.8</sub>-B,Zr<sub>1.0</sub>-B和Zr<sub>1.2</sub>-B。

### 1.3 磷吸附实验

采用钼酸铵分光光度法<sup>[18]</sup>,测定磷的浓度,计算磷平衡吸附量 $q_e$ :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: $C_0$ 和 $C_e$ 分别为吸附前后磷的浓度,mg/L; $V$ 为溶液体积,L; $m$ 为吸附剂的质量,g。

吸附研究中,采用0.1 mol/L NaOH或0.1 mol/L HCl调节pH。非特殊说明,吸附条件控制为:初始pH=7.0;温度为室温(293 K);水浴振荡速率180 rpm。

#### 1.3.1 吸附时间的影响

量取500.0 mL一定浓度磷溶液(5 mg/L,10 mg/L和20 mg/L)于500 mL烧杯中,加入1.0 g吸附剂,室温下(293 K),于磁力搅拌器上恒速搅拌反应,并用2.5 mL带滤头的针管定时取一定体积水样,取样总量不超过溶液体积5.0%,计算磷吸附量 $q_t$ :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: $C_0$ 和 $C_t$ 分别为吸附前和 $t$ 时的磷浓度,mg/L; $V$ 为溶液体积,L; $m$ 为吸附剂的质量,g。

#### 1.3.2 初始浓度的影响

称取0.1 g吸附剂于50 mL离心管中,与25.0 mL不同浓度的磷溶液(5 mg/L~100 mg/L)混合均匀,于恒温振荡水浴锅中振荡吸附12 h后,离心分离,取上层清液,测定吸附平衡磷浓度和平衡吸附量。

#### 1.3.3 pH的影响

量取一定体积10.0 mg/L的磷溶液,用0.1 mol/L NaOH或0.1 mol/L HCl调节pH至3.0~9.0,量取25.0 mL不同pH的溶液于50 mL离心管中,加入0.1 g吸附剂,室温下振荡反应12 h,离心后取上层清液,测定体系最终pH和磷吸附量。

#### 1.3.4 吸附剂再生

以NaOH为再生剂,研究再生浓度(0.01 mol/L,0.05 mol/L,0.1 mol/L和0.5 mol/L)对磷解吸率的影响和5次再生磷的吸附性能。

称取0.1 g吸附剂于50 mL离心管中,与25.0 mL 10.0 mg/L的磷溶液于恒温振荡水浴锅中,振荡吸附12 h后,离心分离,取上层清液测定磷吸附量。反复洗涤、离心后,加入25.0 mL再生溶液,室温振荡反应12 h后,离心后取上层清液测定磷含量,计算磷解吸量。循环以上操作,测定5次再生后磷吸附性能。

## 1.4 材料表征

材料成分采用德国布鲁克公司S4 Explorer型X射线荧光光谱仪测定;材料表面形貌和元素种类分别采用日本电子JSM-7500F型场发射电子显微镜(SEM)和英国牛津X-MAX型X射线电子能谱分析仪(EDS)观察和分析;膨润土晶相和物质种类采用德国布鲁克公司D2 phaser型X射线衍射分析仪测定;X射线光电子能谱分析(XPS)采用美国赛默飞公司Escalab 250Xi型X射线电子能谱仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Zr添加量对磷吸附的影响

Zr添加量对磷吸附的影响及Zr含量变化如图1所示。由图1可知,锆改性后,膨润土的磷吸附量明显提高,且随着Zr添加量的增加,磷吸附量和Zr含量变化规律相似。一定磷浓度下,随着Zr/R-B由0.2 mmol/g增加至0.6 mmol/g时,Zr含量增加明显,磷吸附量快速增加,继续增加Zr添加量,Zr含量增加不明显,磷吸附

量增加缓慢,当  $Zr/R-B$  超过  $0.8 \text{ mmol/g}$  时,磷吸附量增加较少,原因是一定质量的膨润土离子交换能力有限,当  $Zr$  用量为  $0.8 \text{ mmol/g}$  时, $Zr$  在膨润土上的交换趋于饱和。考虑到性价比,故选择  $0.8 \text{ mmol/g}$  为最佳条件,并将  $Zr_{0.8}-B$  作为后续研究的吸附剂。

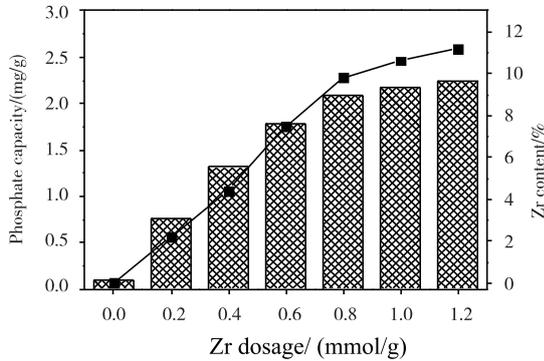


图 1  $Zr$  添加量对磷吸附的影响

## 2.2 表征

$R-B$  和  $Zr_{0.8}-B$  的 X 射线光电子能谱分析 (XRD) 谱图如图 2 所示。由图 2 可知, $R-B$  中含有明显的蒙脱石衍射峰,表明膨润土主要成分为蒙脱石<sup>[13]</sup>。改性后,作为蒙脱石晶面间距特征衍射峰 (001) 晶面衍射峰<sup>[19-20]</sup> 出现的位置发生明显变化, $2\theta$  由  $6.75^\circ$  减小到  $4.72^\circ$ ,晶面间距 ( $d_{001}$ ) 从  $1.31 \text{ nm}$  增加到  $1.87 \text{ nm}$ ,表明浸渍改性后,错进入了膨润土层间,撑大膨润土的层间距。

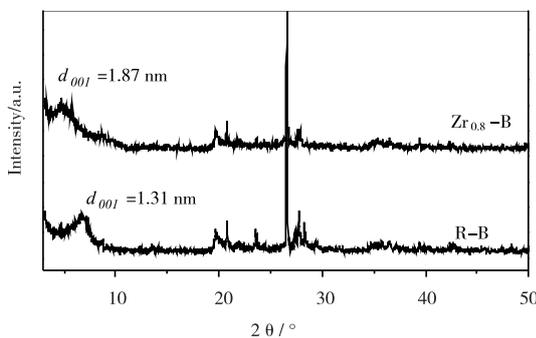


图 2  $R-B$  和  $Zr_{0.8}-B$  的 XRD 谱图

图 3 分别为  $R-B$  ((a)  $5 \text{ kx}$ ; (b)  $10 \text{ kx}$ ) 和  $Zr_{0.8}-B$  ((c)  $5 \text{ kx}$ ; (d)  $10 \text{ kx}$ ) 的 SEM 图像。由图 3 可知, $R-B$  整体为块状,呈明显的片层堆积的特点。改性后, $Zr_{0.8}-B$  整体的片层结构未发生明显变化但表面更为粗糙,局部呈现零碎的小片状。这样的变化能一定程度增加材料的比表面积,有利于吸附的进行。

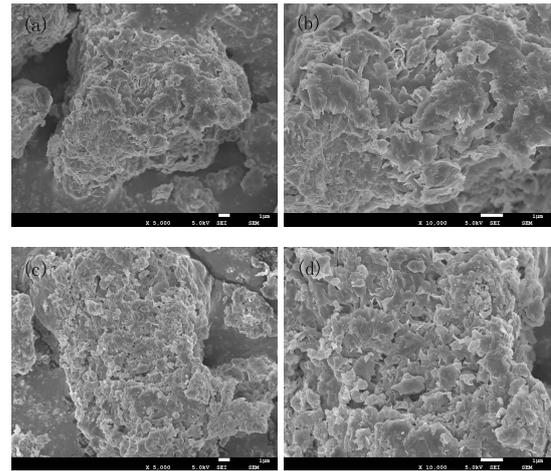


图 3  $R-B$  和  $Zr_{0.8}-B$  的 SEM 图

## 2.3 吸附时间的影响

时间对磷吸附性能的影响如图 4 所示。由图 4 可知, $Zr_{0.8}-B$  对磷的吸附经历了快速吸附、缓慢吸附和吸附平衡三个阶段,原因在于,吸附初期,吸附剂具有较多的吸附位点,随着时间延长吸附点逐渐被占据,吸附速率减慢且最终趋于平衡。初始浓度  $5 \text{ mg/L}$ ,  $10 \text{ mg/L}$  和  $20 \text{ mg/L}$  下,吸附分别在  $120 \text{ min}$ ,  $180 \text{ min}$  和  $240 \text{ min}$  附近达到平衡,且平衡吸附量  $q_{exp}$  逐渐增加,分别为  $0.92 \text{ mg/g}$ ,  $1.88 \text{ mg/g}$  和  $3.84 \text{ mg/g}$ 。

为进一步描述磷吸附过程,分别采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型<sup>[22-23]</sup> 对数据进行拟合,结果如图 4 所示,相关参数见表 1。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: $q_e$  ( $\text{mg/g}$ ) 为平衡吸附量; $t$  ( $\text{min}$ ) 为吸附时间; $q_t$  ( $\text{mg/g}$ ) 为  $t$  时的吸附量; $k_1$  ( $1/\text{min}$ )、 $k_2$  ( $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ) 为吸附速率常数。

由相关系数  $R^2$  可知,相比于拟一级动力学模型 ( $R^2 > 0.91$ ),拟二级动力学模型 ( $R^2 > 0.97$ ) 能更好对吸附数据进行拟合,这表明吸附的限速步骤为化学吸附。此外,由表 2 可知,初始浓度为  $5 \text{ mg/g}$ ,  $10 \text{ mg/g}$  和  $20 \text{ mg/g}$  时,拟二级动力学拟合所得的平衡吸附量分别为  $0.95 \text{ mg/g}$ ,  $2.08 \text{ mg/g}$  和  $4.31 \text{ mg/g}$ ,更接近于实验测得  $q_{exp}$ ,速率常数  $k_2$  分别为  $0.1446 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ,  $0.0345 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$  和  $0.0076 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ,这表明在低浓度条件下, $Zr_{0.8}-B$  对磷的吸附速率更快,能更快达到吸附平衡。

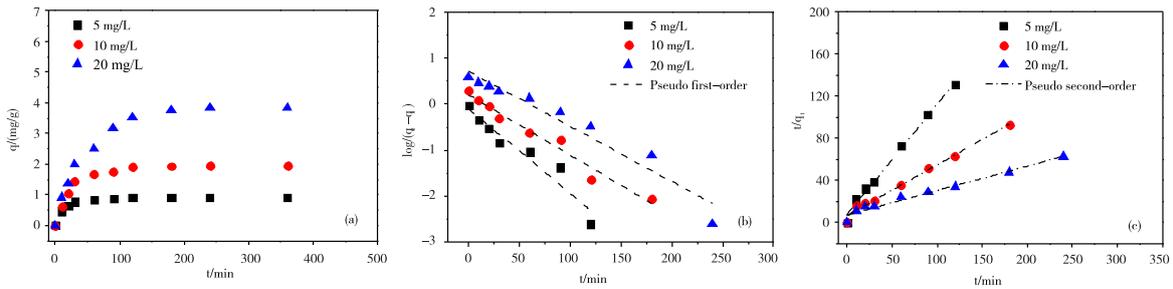


图4 时间对磷吸附的影响和动力学拟合曲线

2.4 初始浓度对磷吸附的影响

为进一步评估磷的吸附容量,本文在一定温度下,吸附不同浓度的磷,当吸附达到饱和状态,绘制吸附等温线,即吸附平衡浓度和平衡吸附量的关系曲线。采用Langmuir模型(式5)和Freundlich模型(式6)<sup>[24-26]</sup>,对吸附数据进行非线性拟合,结果见图5和表2。

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{6}$$

式中: $q_e$ 是平衡吸附量,mg/g; $q_{max}$ 为吸附饱和时的理论最大吸附量,mg/g; $C_e$ 是溶液的平衡浓度,mg/L; $K_L$ 为Langmuir系数,L/mg; $K_f$ 和 $n$ 为Freundlich吸附常数和与温度有关的无量纲的特征系数。

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{5}$$

表1 磷吸附动力学参数

$C_0/(mg/L)$	拟一级动力学			拟二级动力学			$q_{exp}/(mg/g)$
	$k_1/(min^{-1})$	$q_e/(mg/g)$	$R^2$	$k_2/(g/(mg \cdot min))$	$q_e/(mg/g)$	$R^2$	
5	0.0421	0.80	0.915	0.1446	0.95	0.991	0.92
10	0.0302	1.59	0.965	0.0345	2.08	0.985	1.88
20	0.0276	5.23	0.936	0.0076	4.31	0.972	3.84

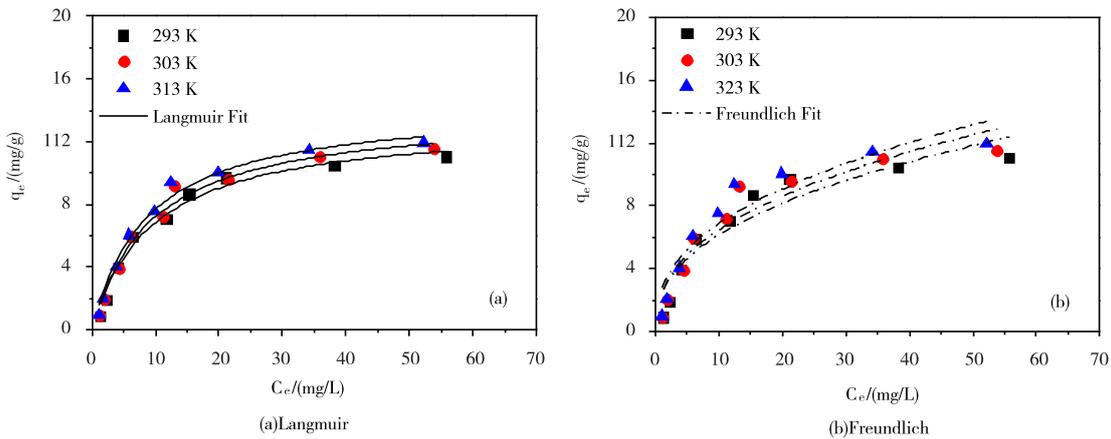


图5 磷吸附等温线

表2 吸附等温线拟合参数

(K)	Langmuir			Freundlich		
	$K_L/(L/mg)$	$q_{max}/(mg/g)$	$R^2$	$K_f/(mg/g)$	$n$	$R^2$
293	0.105	13.3	0.978	2.408	2.457	0.876
303	0.107	13.9	0.976	2.512	2.434	0.882
313	0.115	14.3	0.984	2.692	2.465	0.884

由图 5 和表 2 可知,采用 Langmuir 模型对吸附数据进行拟合所得的相关系数 ( $R^2 > 0.97$ ) 明显高于 Freundlich 模型 ( $R^2 > 0.87$ ),表明  $Zr_{0.8} - B$  对磷的吸附主要是单层吸附。温度为 293 K, 303 K 和 313 K 条件下,由 Langmuir 模型拟合所得的最大吸附量 ( $q_{max}$ ) 分别为 13.3 mg/g, 13.9 mg/g 和 14.3 mg/g,表明,升高温度有助于磷的吸附。同时,相比于文献报道的其他改性膨润土和锆基吸附材料(表 3),也有较好的磷吸附效果。

表 3 磷吸附性能对比

Absorbent	$q_{max}/(mg/g)$
Fe 改性膨润土 <sup>[10]</sup>	11.15
Fe/Al 柱撑膨润土 <sup>[11]</sup>	10.5
La(III) 改性膨润土 <sup>[13]</sup>	14.0
锆改性高岭土 <sup>[27]</sup>	5.7
La/Al 柱撑蒙脱石 <sup>[28]</sup>	13.02
$Zr_{0.8} - B$	13.3

### 2.5 初始 pH 对磷吸附的影响

图 6 为不同初始 pH(4.0~9.0) 环境下磷平衡吸附量和吸附终点 pH 的变化曲线。由图 6 可知,酸性条件有利于磷的吸附,随着 pH 的升高,磷吸附量呈现不断下降的趋势,当初始 pH = 9.0 时,吸附量较 pH = 4 时下降了 49.7%。此外, pH = 4.0~9.0 时,吸附终点 pH 相比于初始 pH 均有不同程度的增加。当初始 pH  $\geq 7.0$  时,增加幅度变小,终点 pH 分别升高了 0.7, 0.4 和 0.2。

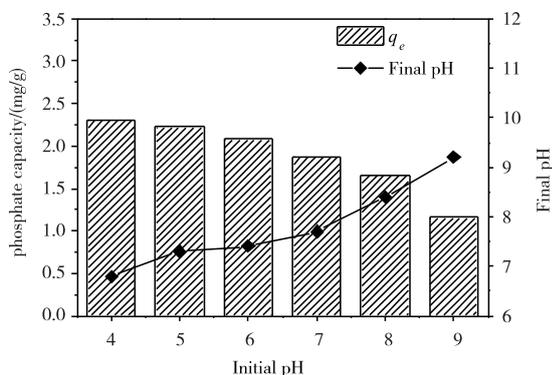
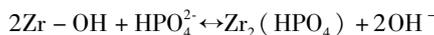
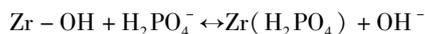


图 6 pH 对磷吸附的影响

文献报道,不同 pH 条件下,磷酸根主要以  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  和  $PO_4^{3-}$  ( $pK_1 = 2.15$ ,  $pK_2 = 7.20$  和  $pK_3 = 12.33$ ) 的形式存在<sup>[29]</sup>。在本文的 pH 范围内, pH = 4.0~7.2 时磷酸根主要以  $H_2PO_4^-$  存在; pH = 7.2~9.0, 以  $HPO_4^{2-}$  的形式存在,结合终点 pH 的升高现象,可以推测

$H_2PO_4^-$  和  $HPO_4^{2-}$  在  $Zr_{0.8} - B$  上的吸附以配体交换机理<sup>[30]</sup>为主:



当溶液初始 pH 升高时,溶液的  $OH^-$  浓度增加,平衡向左移动,这不利吸附的进行,造成吸附量的减少。同时,吸附过程中,吸附剂上的锆表面羟基 ( $-OH$ ) 被磷酸根交换,  $OH^-$  被释放到溶液中,使得吸附终点 pH 升高。

### 2.6 吸附剂再生

吸附剂再生性能对吸附剂的实际应用至关重要,本文以 NaOH 溶液为再生剂,研究 NaOH 浓度对磷解吸率的影响和 5 次再生后磷的吸附性能,结果见表 4 和图 7。

表 4 再生剂对磷解吸率影响

再生试剂	解吸率/%
0.01 mol/L NaOH	50.8
0.05 mol/L NaOH	76.6
0.1 mol/L NaOH	88.4
0.5 mol/L NaOH	90.8

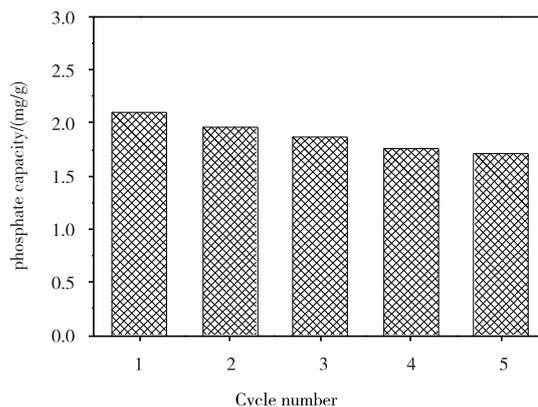


图 7 5 次再生磷吸附量

由表 4 可知, NaOH 浓度升高有利于磷解吸,当 NaOH 浓度  $< 0.1$  mol/L 时,磷解吸率增加明显,从 50.8% 增加至 76.6% 和 88.4%。而当 NaOH 浓度增加至 0.5 mol/L 时,磷解吸率增加幅度变小,相比于 0.1 mol/L 时,解吸率仅增加了 2.4%。这是由于 NaOH 浓度增加,使得体系中  $OH^-$  浓度升高,反应平衡向磷解吸方向移动,不利于磷的吸附;但磷的吸附-解吸是一种动态平衡,当  $OH^-$  达到一定浓度,磷的吸附-解吸达到新的平衡,导致  $OH^-$  对磷解吸率贡献并不显著,因此选取

0.1 mol/L 为再生浓度。

以 0.1 mol/L NaOH 为再生剂,经 5 次连续再生后,磷吸附量减少 18.6%,表明锆插层膨润土具备较好的再生能力。

## 2.7 吸附机理

为进一步理解  $Zr_{0.8}$ -B 对磷的吸附机理,采用 SEM-EDS 和 XPS 对  $Zr_{0.8}$ -B 和磷吸附后的吸附剂( $Zr_{0.8}$ -

B-P)进行表征和分析。

### 2.7.1 SEM-EDS 分析

图 8 为  $Zr_{0.8}$ -B-P 的 SEM-EDS 图((a)SEM;(b)Zr 元素;(c)P 元素)。由图 8 可知, $Zr_{0.8}$ -B 颗粒中含有一定量的 Zr 和 P 元素,表明改性后,Zr-OH 成功负载在 R-B 上,且磷成功吸附于  $Zr_{0.8}$ -B。

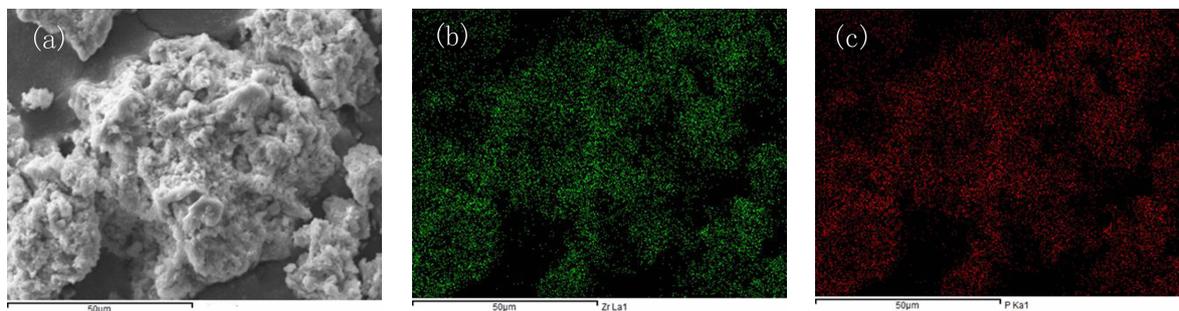


图 8  $Zr_{0.8}$ -B-P 的 SEM-EDS 图

### 2.7.2 XPS 分析

图 9 为  $Zr_{0.8}$ -B 和  $Zr_{0.8}$ -B-P 的 XPS 数据经过 XPSPEAK41 软件拟合所得的图谱。其中图 9(a)是  $Zr_{0.8}$ -B 和  $Zr_{0.8}$ -B-P 的 Zr 3d 图谱,由图 9 可知,磷吸附后,Zr 3d 的结合能变大,这是由于锆表面的羟基(-OH)被磷酸根部分取代,并形成了新物质(Zr-O-P),而相比于 H(2.1),P(2.19)具有更高的电负性<sup>[2,14]</sup>,当磷吸附后,羟基(-OH)被磷酸根代替,使得 Zr 电荷密度变小,导致了 Zr 的结合能变大。同时,也证明了磷在  $Zr_{0.8}$ -B 的吸附是化学吸附。

图 9(b)为  $Zr_{0.8}$ -B 和  $Zr_{0.8}$ -B-P 的 O1s 图谱,O1s 峰能分成氧化物( $O^{2-}$ )、羟基(-OH)和吸附水( $H_2O$ )峰,说明  $Zr_{0.8}$ -B 表面含有一定量的羟基(-OH)。从 XPSPEAK41 软件拟合数据(表 5)可知,磷吸附后,吸附剂中的羟基(-OH)所占面积从 42.4%降至 32.5%,表明吸附后羟基(-OH)减少。这是由于吸附过程中,羟基(-OH)与磷酸根( $H_2PO_4^-$  或  $HPO_4^{2-}$ )进行了交换,被释放到溶液中,这与本文中吸附终点 pH 上升的现象相应证。相似的结果在铈-锆纳米氧化物<sup>[31]</sup>、锆改性硅藻土<sup>[32]</sup>和无定型氧化锆<sup>[21]</sup>中也有体现。

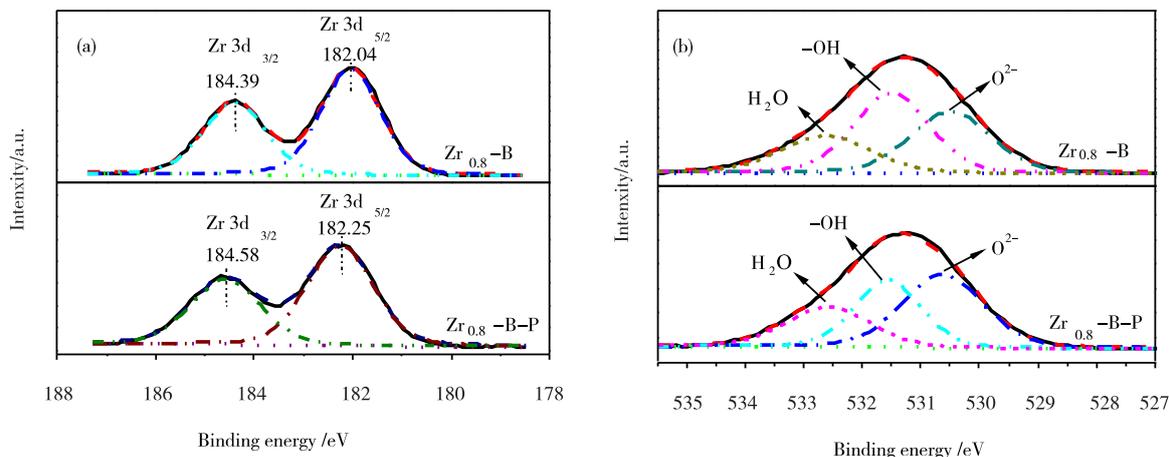


图 9 吸附前后的 XPS 图谱

表 5  $Zr_{0.8}-B$  和  $Zr_{0.8}-B-P$  的 O1s 拟合数据

Samples	Chemical states	Binding Energy /eV	Percentage /%
$Zr_{0.8}-B$	$O^{2-}$	530.48	34.7
	$-OH$	531.47	42.4
	$H_2O$	532.61	22.9
$Zr_{0.8}-B-P$	$O^{2-}$	530.62	43.4
	$-OH$	531.56	32.5
	$H_2O$	532.58	24.0

综上所述,锆柱撑膨润土对磷的吸附主要是化学吸附,锆表面的羟基( $-OH$ )起到关键作用,吸附过程中, $H_2PO_4^-$ 或 $HPO_4^{2-}$ 与羟基( $-OH$ )发生交换, $OH^-$ 被释放到溶液中,即磷的吸附通过配体交换实现。

### 3 结 论

(1) 改性后膨润土对磷的吸附能力显著提升,一定程度增加 Zr 的添加量有利于增加磷吸附量,且当  $Zr = 0.8 \text{ mmol/g}$  时较佳。

(2) 改性后,膨润土层间距  $d_{001}$  增大  $0.55 \text{ nm}$ ,膨润土形貌发生明显变化,表面更为粗糙。

(3) 锆柱撑膨润土对磷的吸附经过了快速吸附、缓慢吸附和吸附平衡的过程,符合拟二级动力学模型,吸附等温线符合 Langmuir 吸附模型。

(4) 一定范围内增加 NaOH 浓度有利于磷的解吸。以  $0.1 \text{ mol/L}$  NaOH 为再生试剂,经 5 次再生后,磷吸附量下降了  $18.6\%$ ,表明锆柱撑膨润土有较好的再生能力。

(5) SEM-EDS、pH 和 XPS 分析表明,磷在  $Zr-OH$  改性膨润土上的吸附是化学吸附,且羟基( $-OH$ )起关键作用,吸附机理为配体交换。

### 参 考 文 献:

[1] ZHANG L,ZHOU Q,LIU J Y,et al.Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber[J].Chem Eng J,2012,185-186:160-167.

[2] ZHONG E M,LIU X H,JIANG J H,et al.Preparation and characterization of zirconia-loaded lignocellulosicbutanol residue as a biosorbent for phosphate re-

moval from aqueous solution[J].Appl Surf Sci,2016,387:419-430.

[3] MARTÍN H G,IVANOVA N,KUNIN V,et al.Metagenomic analysis of two enhanced biological phosphorus removal (EBPR) sludge communities[J].Nat Biotechnol,2006,24:1263-1269.

[4] HAUDUC H,TAKÁCS I,SMITH S,et al.A dynamic physicochemical model for chemical phosphorus removal[J].Water Res,2015,73:157-170.

[5] GUAYA D,VALDRRAMA C,FARRAN A,et al.Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite[J].Chem Eng J,2015,271:204-213.

[6] YIN H B,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.

[7] MA J F,QI J,YAO C,et al.A novel bentonite-based adsorbent for anionic pollutant removal from water[J].Chem Eng J,2012,200-202:97-103.

[8] ZHU R L,ZHU L Z,ZHU J X,et al.Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB-Al-13 intercalated bentonites[J].J Hazard Mater,2009,168:1590-1594.

[9] GU L,XU J L,LV L,et al.Dissolved organic nitrogen (DON) adsorption by using Al-pillared bentonite[J].Desalination,2011,269:206-213.

[10] ZAMPARAS M,DROSOS M,GEOGIU Y,et al.A novel bentonite-humic acid composite material Bephos<sup>TM</sup> for removal of phosphate and ammonium from eutrophic waters[J].Chem Eng J,2013,225:43-51.

[11] 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 pil-

- lared bentonites[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 179: 244-250.
- [12] BOURAIE M R, MASOUD A A. Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide  $Mg(OH)_2$  [J]. *Appl Clay Sci*, 2017, 140: 157-164.
- [13] KUROKI V, BOSCO G E, FADINI P S, et al. Use of a La(III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media [J]. *J Hazard Mater*, 2014, 274: 124-131.
- [14] ZONG Z, WEI D, WAN H Q, et al. Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using zirconia-functionalized graphite oxide [J]. *Chem Eng J*, 2013, 221: 193-203.
- [15] LIN J W, ZHAN Y H, WANG H, et al. Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide [J]. *Chem Eng J*, 2017, 309: 118-129.
- [16] WANG Z, XING M C, FANG W K, et al. One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 366: 66-77.
- [17] 姜博汇, 林建伟, 詹艳慧, 等. 不同锆负载量锆改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比 [J]. *环境科学*, 2017, 38(6): 2400-2411.
- [18] SONG X Y, PAN Y Q, WU Q Y, et al. Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption using ferric sludge [J]. *Desalination*, 2011, 280: 384-390.
- [19] 方圣琼, 潘进, 李晓, 等. 羟基铁柱撑蒙脱石对庆大霉素的吸附性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(2): 314-320.
- [20] TIMOFEEVAA M N, PANCHENKOA V N, GIL A, et al. Effect of the acid-base properties of Zr, Al-pillared clays on the catalytic performances in the reaction of propylene oxide with methanol [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 104: 54-63.
- [21] LIU H L, SUN X F, YIN C Q, et al. Removal of phosphate by mesoporous  $ZrO_2$  [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 151: 616-622.
- [22] WANG W J, ZHOU J, WEI D, et al.  $ZrO_2$ -functionalized magnetic mesoporous  $SiO_2$  as effective phosphate adsorbent [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2013, 107: 442-449.
- [23] RAMAKRISHNA M, SURESH V. Apple Peels-A Versatile Biomass for Water Purification [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 4443-4449.
- [24] YANG J, YUAN P, CHEN H Y, et al. Rationally designed functional macroporous materials as new adsorbents for efficient phosphorus removal [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 9983-9990.
- [25] LI G L, GAO S, ZHANG G S, et al. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxides [J]. *Chem Eng J*, 2014, 235: 124-131.
- [26] 韩朗, 庾必阳, 杨慧, 等. 锆柱撑蒙脱石对黄药的吸附机理 [J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(5): 1-8.
- [27] 王虹, 林建伟, 詹艳慧, 等. 锆改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果 [J]. *环境科学*, 2015, 36(10): 3720-3729.
- [28] TIAN S L, JIANG P X, NING P, et al. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite [J]. *Chem Eng J*, 2009, 151: 141-148.
- [29] XIONG W P, TONG J, YANG Z H, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2017, 439: 17-23.
- [30] LONG F, GONG J L, ZENG G M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide [J]. *Chem Eng J*, 2011, 171: 448-455.

## Adsorption and Regeneration of Phosphate in Aqueous Solution on Zirconium Pillared Bentonite

QIAN Cheng<sup>a</sup>, LIU Xingyong<sup>b</sup>, YANG Hu<sup>a</sup>, CAO Hongyan<sup>b</sup>

(a. Analysis and Test Center; b. Institute of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** The zirconium modified bentonite was prepared through impregnation method successfully at different Zr/R-B of 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 mmol/g and used for the removal of phosphate from aqueous solution. In batch experiments, the influence of contact time, initial phosphate concentrations, and pH value on the adsorption property and adsorption mechanism were investigated in detail. Results showed that the adsorption property was promoted after modification, and a better adsorption capacity was obtained at Zr/R-B = 0.8 mmol/g. Adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model, the adsorption isotherm could be well described by the Langmuir adsorption model with a maximum phosphate adsorption capacity of 13.3 mg P/g at 293K, indicated that the phosphate adsorption onto hydroxy-zirconium modified bentonites should be chemical adsorption. pH study showed that the increase of pH value was unfavourable for the adsorption. The adsorption capacity of the zirconium modified bentonites showed a loss of 18.6% after five cycles of adsorption-desorption studies by using 0.1 mol/L NaOH as the desorption reagent. The phosphate adsorption mechanism was investigated by the of SEM-EDS, XPS and pH, which suggested that the ligand-exchange process between hydroxyl group (-OH) and phosphate.

**Key words:** zirconium; bentonite; phosphate; adsorption; regeneration