

改性高岭土对废水中磷的吸附性能及机理研究^①

翟由涛¹, 杭小帅^{1*}, 千方群²

(1 环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042; 2 江苏城市职业学院城市科学系, 南京 210017)

摘要: 采用盐酸和煅烧 2 种方法对苏州高岭土进行了改性, 分析其对模拟含磷废水中磷的吸附效果, 并初步探讨了其作用机制, 继而进行了等温吸附和吸附动力学试验研究。结果显示, 酸、热改性均不同程度地提高了高岭土对模拟废水中磷的吸附净化能力, 尤以 9% 酸改性和 500℃ 煅烧效果最为明显。在处理 25 ml 浓度为 20 mg/L 的模拟含磷废水中, 高岭土投加量为 2% (重量比) 时, 经 9% 酸改性高岭土对磷去除率达 81.8%, 较天然高岭土提高了 44.6%。在处理 50 ml 浓度为 20 mg/L 的模拟含磷废水时, 经 500℃ 煅烧改性高岭土对磷的去除率高达 99.5%, 残留溶液中磷浓度仅为 0.10 mg/L, 达到我国相应排放标准。酸改性可通过改变高岭土的吸附活性点位来提高其对磷的吸附净化性能, 而煅烧通过活化高岭土中的铝而提高其对磷的吸附净化性能。天然、9% 酸改性及 500℃ 煅烧高岭土磷吸附等温线均符合 Freundlich 和 Langmuir 方程, 皆达极显著水平 ($P < 0.01$)。天然、9% 酸改性及 500℃ 煅烧高岭土对磷的动力学吸附特征一致, 皆与准二级方程拟合最佳, 达极显著水平 ($P < 0.01$)。500℃ 煅烧高岭土对磷的饱和吸附量最大, 在净化含磷废水中具有良好的应用前景。

关键词: 磷; 吸附; 高岭土; 改性

中图分类号: X52; P579

水体富营养化是由氮、磷等主要营养元素超量输入而导致初级生产者过度生长的现象, 常表现为藻类水华爆发, 造成水质严重恶化、水生动物大量死亡等后果, 是当今世界面临的重大环境问题。磷是最重要的营养和生长限制元素, 它不能被任何其他元素所替代^[1]。有研究表明^[2], 削减氮并不能有效地控制藻类总量, 反而可以诱发固氮蓝藻水华。可见磷是水体富营养化的主要控制因子^[3]。因此, 控制磷的浓度对抑制富营养化至关重要。其中, 又以削减废水中磷的排放量为防治水体富营养化的最有效方式。国内外根据采用方法与原理的不同, 废水除磷的方法主要可分为吸附法、生物法、化学沉淀法、结晶法、三级过滤法和离子交换法, 以及生态法等^[4-6]。当前, 吸附法倍受青睐, 尤其是以黏土矿物作为吸附剂的研究较为广泛, 吸附后的材料又可回收用作肥料^[4]。

高岭土的主导黏土矿物为高岭石, 它是二八面体 1:1 型层状硅酸盐矿物, 以极微小的微晶或隐晶状态存在, 并以致密块状或土状集合体产生, 其化学组成为 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, 晶体属三斜晶系的层状结构硅酸盐矿物, 成分较简单, 只有少量 Mg、Fe、Cr、Cu 等代

替八面体中的 Al。它具有巨大的比表面积 (一般在 300 ~ 500 m²/g) 和吸附容量, 吸附性能良好。千方群等^[7]利用高岭土这一特性对模拟 V 类和劣 V 类水体中磷的吸附净化进行了研究。同时, 有关学者近年来利用高岭土的吸附性能研究其在废水处理领域中的应用, 并取得了良好的效果^[8-9]。但高岭土在废水除磷方面的应用研究尚不多见。因此, 高岭土对废水中磷的吸附净化研究仍有待于进一步深入。

鉴于此, 本文对酸、热改性的苏州高岭土净化高浓度含磷模拟废水的性能进行了分析比较, 探讨其对磷的吸附机理, 并研究其对磷的等温吸附与吸附动力学曲线, 以期提高高岭土对磷的吸附性能, 并为高岭土在水环境污染防治中的应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料及其制备

1.1.1 天然高岭土 试验所用高岭土产自江苏苏州, 颜色灰白, 经 70℃ 烘干后过 100 目筛备用。主要矿物成分为高岭石, 含少量石英和水云母 (图 1), 其化学组成见表 1。

①基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项和国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07101-007, 2009ZX07528-005) 资助。

* 通讯作者 (hangxiaoshuai@yahoo.com.cn)

作者简介: 翟由涛 (1965—), 男, 江苏徐州人, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事污水资源化处理技术研究。E-mail: 555-zyt@163.com

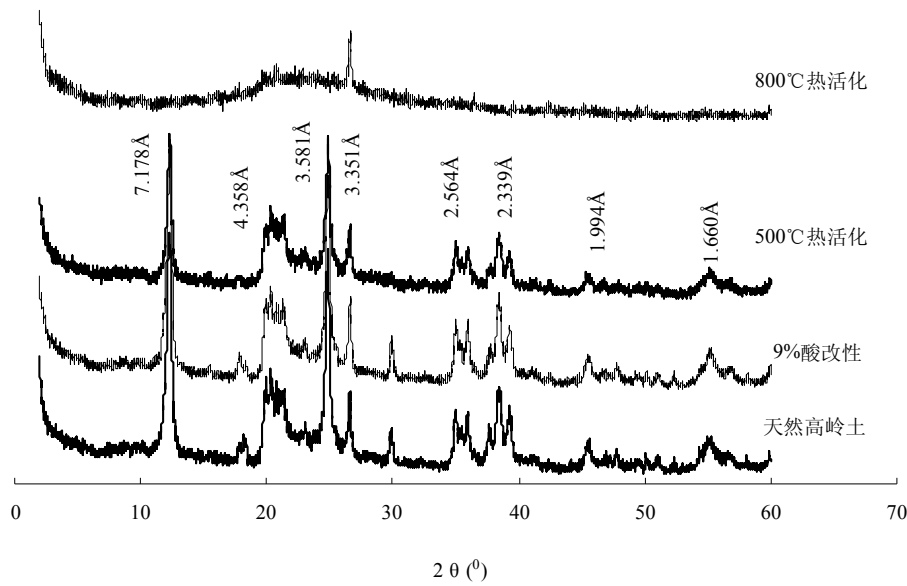


图 1 不同改性高岭土的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of different modified kaolin

表 1 不同改性高岭土的化学组成 (w%)

Table 1 Chemical composition of different modified kaolin

样品	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO ₂	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂	烧失量
天然高岭土	37.90	0.65	0.03	0.09	0.022	0.53	0.22	0.14	44.57	16.88
9% 酸改性	37.46	0.38	0.07	0.15	0.007	0.81	0.23	0.12	45.90	15.24
500°C 热活化	40.21	0.69	0.05	0.10	0.024	0.65	0.23	0.16	47.44	12.34
800°C 热活化	44.42	0.75	0.05	0.10	0.058	0.76	0.26	0.16	52.47	1.54

1.1.2 酸改性高岭土的制备 取 30 g 高岭土于圆底烧瓶中,分别加入 250 ml 不同浓度(体积分数为 1%、3%、9%)的盐酸溶液,在 70°C 下恒温搅拌 2 h,冷却后离心,用蒸馏水洗涤固体沉积物,洗涤至无 Cl⁻ 存在(用 AgNO₃ 溶液检验),制得的固体样品于 105°C 烘干,过 100 目筛,得酸改性高岭土样品。

1.1.3 热活化高岭土的制备 取 20 g 高岭土于马弗炉中,在不同温度(120°C、200°C、300°C、400°C、500°C、600°C、700°C 和 800°C)下煅烧 2 h,取出冷却,过 100 目筛,得热活化高岭土样品。

1.1.4 模拟含磷废水的配置 采用磷酸二氢钾(分析纯)配制磷质量浓度为 20 mg/L 的磷标准溶液,即为模拟高浓度含磷废水溶液。

1.2 试验方法

1.2.1 不同改性高岭土对磷的吸附 准确称取天然高岭土和改性样品 0.5 g 于 100 ml 离心管中,加入 25 ml 磷浓度为 20 mg/L 的模拟废水溶液,其中热活化

高岭土对磷的吸附性能较好,加入 50 ml 的磷浓度为 20 mg/L 的模拟废水溶液。恒温(200 r/min, (25±1)°C)震荡 24 h,4 000 r/min 离心 10 min,分离上清液,根据浓度的变化,计算其吸附磷素的量,绘制磷素吸附曲线。

1.2.2 高岭土及其改性样品的磷吸附等温曲线 准确称取天然高岭土与最佳酸、热改性高岭土样品 0.5 g 于 100 ml 离心管中。其中,天然高岭土、最佳酸改性高岭土分别加入 25 ml 不同含磷浓度(0、3、6、9、12、15、20、36、50、60、80、100、200、400、600 mg/L)的模拟废水溶液;最佳热活化高岭土分别加入 50 ml 含磷浓度为 0、3、6、10、30、50、80、100、120、140、160、180、200 mg/L 的模拟废水溶液。恒温振荡 24 h,其余步骤同上,绘制磷素等温吸附曲线。

1.2.3 高岭土及其改性样品的磷吸附动力学曲线 准确称取天然高岭土与最佳酸、热改性高岭土样品 0.5 g 于 100 ml 离心管中。其中,天然高岭土、最佳酸改

性高岭土分别加入 25 ml 磷浓度为 20 mg/L 的模拟废水溶液; 最佳热活化高岭土加入 50 ml 磷浓度为 20 mg/L 的模拟废水溶液。恒温 (200 r/min, (25 ± 1)°C) 分别震荡 0、20 min、40 min、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、16 h、24 h, 其余步骤同上, 绘制磷素吸附动力曲线。

1.2.4 分析方法 高岭土及其改性样品的矿物组成采用 X-射线衍射 (D/max-RB 型 XRD 仪, Cu 靶, 40 kV, 20 mA, 扫描速度为 4 (°)/min) 分析^[7]; 化学组成采用偏硼酸锂熔融-ICP-AES 法测定^[10]。使用美国 Micromeritics 公司的 ASAP-2010 M+C 型全自动比表面仪, 按标准的测定程序测试高岭土及其改性样品的比表面。待测液中磷的浓度采用钼蓝比色法测定^[10]。

2 结果与讨论

2.1 改性高岭土的矿物学特性

对天然、9% 酸改性、500°C 和 800°C 煅烧高岭土的矿物学特征进行了研究。天然与几种改性高岭土矿物组成的 XRD 衍射图谱 (图 1) 显示, 9% 酸改性和 500°C 煅烧几乎没有对高岭土的矿物组成构成影响, 主要矿物成分仍为高岭石, 并含有少量的石英和水云母, 而 800°C 煅烧显著改变了高岭土的矿物组成, 仅含有少量的石英, 大部分矿物结构已被破坏, 熔解为无定型结构。

天然与几种改性高岭土样品的化学组成如表 1 所示, 9% 酸改性对高岭土的化学组成基本无影响; 而煅烧降低了高岭土的烧失量, 因而相应提高了其他化学组成的百分含量, 其中, 500°C 煅烧变化表现不明显, 800°C 煅烧变化表现略为明显。

天然与几种改性高岭土样品的表面积见表 2, 9% 酸改性和 2 种温度煅烧皆提高了高岭土的表面积。以 BET 表面积进行计算, 改性后的高岭土均较天然高岭土提高了 20% 以上。

表 2 不同改性高岭土的比表面积 (m²/g)

Table 2 Surface areas of different modified kaolin

样品	BET 表面积	Langmuir 表面积
天然高岭土	20.8	35.1
9% 酸化	24.8	41.6
500°C 热活化	25.8	43.1
800°C 热活化	26.4	45.3

2.2 改性高岭土对磷的吸附效果

2.2.1 不同浓度盐酸改性样品对磷的吸附性能 考虑到盐酸的消耗成本与实际可操作性, 本研究盐酸的

最高用量为 9% (V/V)。不同浓度盐酸改性高岭土对 25 ml 磷初始浓度为 20 mg/L 的模拟废水中磷的吸附性能如图 2 所示。经盐酸改性后高岭土对磷的吸附性能明显提高, 且不同浓度改性之间存在差异。由图 2 可知, 随着酸用量的增加, 活化后高岭土对磷的吸附能力呈逐渐增加趋势。当酸用量为 9% 时吸附效果最佳, 对磷的吸附量达到 0.82 mg/g, 对模拟废水磷的去除率为 81.8%, 经吸附后剩余溶液中磷浓度为 3.63 mg/L。因此, 选择 9% 的酸改性高岭土绘制吸附动力学曲线和等温吸附曲线。

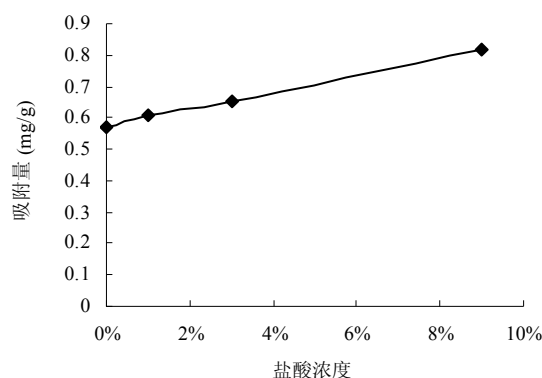


图 2 酸改性浓度对高岭土磷吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of concentration of hydrochloric acid on phosphorus adsorption by kaolin

2.2.2 不同温度热活化样品对磷的吸附性能 不同温度煅烧下所得的高岭土对 50 ml 磷初始浓度为 25 mg/L 的模拟废水中磷的吸附效果如图 3 所示, 不同温度煅烧高岭土对磷的吸附效果存在明显的差异。由图 3 可知, 煅烧低于 300°C 时, 高岭土对模拟废水中磷的吸附性能随着温度的升高缓慢增加, 吸附量从 0.64 mg/g 增加到 1.12 mg/g; 煅烧温度在 300°C ~ 500°C 时, 高岭土对模拟废水中磷的吸附性能随着温度的升高迅速增加, 吸附量由 1.12 mg/g 快速增加到 1.99 mg/g; 而煅烧温度为 500°C ~ 600°C 时, 高岭土对磷的吸附量随着温度的升高稍有降低; 在煅烧温度由 600°C 升高到 800°C 时, 高岭土对磷的吸附性能由 1.98 mg/g 急剧下降到 1.01 mg/g。其中 500°C 煅烧时, 高岭土对磷的吸附效果最佳, 吸附量达到 1.99 mg/g, 对模拟废水磷的去除率为 99.5%, 经吸附后残留溶液中磷浓度为 0.10 mg/L, 达到了我国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 第二类污染物最高允许排放浓度中元素磷的一级标准 (0.1 mg/L)。因此, 选择 500°C 热活化高岭土绘制吸附动力学曲线和等温吸附曲线。

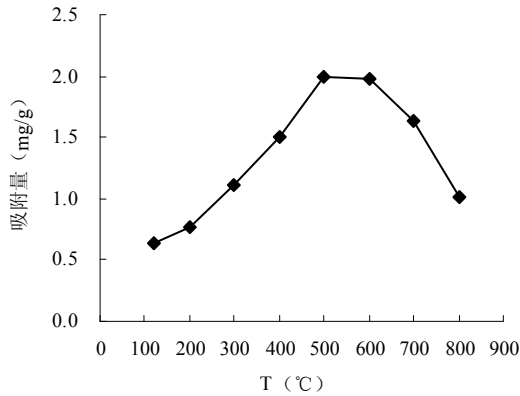


图 3 热活化温度对高岭土磷吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of calcination temperature on phosphorus adsorption by kaolin

2.2.3 不同改性高岭土对磷的净化效果比较 天然高岭土、最佳酸改性高岭土(9%)与最佳热活化高岭土(500℃)对模拟溶液中磷的净化效果的比较如表 3 所示。通过盐酸改性和煅烧的高岭土对磷的吸附能力均比天然高岭土有较大的提高,酸改性高岭土对磷的吸附量较天然高岭土提高了 44.6%,达到 0.82 mg/g,去除率为 81.8%。热活化高岭土处理相同浓度模拟废水的体积是天然和酸改性高岭土的 2 倍,因而其对磷的吸附量不宜直接与天然及酸改性高岭土进行比较,但其对磷的去除率为 99.5%,明显优于天然与酸改性高岭土对含磷浓度相同、体积小一倍的模拟废水中磷

的去除效果。500℃ 煅烧高岭土对磷的吸附量达到 1.99 mg/g,显著高于袁东海等^[11]使用高岭土对磷饱和和吸附量(0.55 mg/g)的研究结果。由此可见,虽然 2 种改性都提高了高岭土对模拟废水中磷的吸附性能,但热活化后的高岭土对磷的吸附效果更佳,且热活化成本也低于酸改性成本。

表 3 高岭土改性前后对模拟废水中磷净化效果的比较

Table 3 Comparison of phosphorus removal effects between natural and modified kaolin

项目	天然高岭土	9% 酸改性	500℃ 热活化
吸附剂用量 (g)	0.5	0.5	0.5
模拟废水初始磷浓度 (mg/L)	20	20	20
处理模拟废水的体积 (ml)	25	25	50
磷吸附量 (mg/g)	0.56	0.82	1.99
模拟废水中剩余磷浓度 (mg/L)	8.73	3.63	0.10
去除率 (%)	56.3	81.8	99.5

2.3 改性高岭土对磷的吸附等温曲线

根据天然和改性高岭土对磷素等温吸附结果绘制其对磷的等温吸附曲线,如图 4a、4b 所示。天然与热活化高岭土对磷的吸附等温线曲线皆随着溶液中磷浓度的增加,曲线斜率由大逐渐减小,最终达到平衡。可见,随着高岭土对磷吸附量的增加,其对磷的吸附

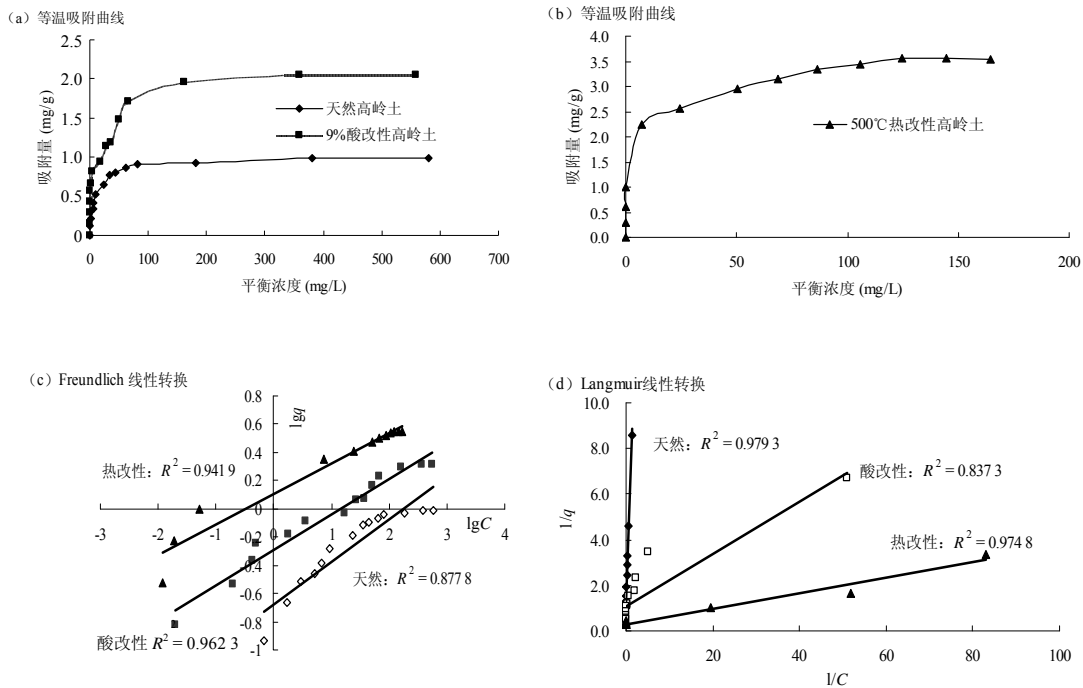


图 4 天然及改性高岭土对磷的等温吸附线

Fig. 4 Phosphorus adsorption isotherms of natural and modified kaolin

亲和能力逐渐降低。酸改性高岭土随着磷浓度的增加，吸附曲线斜率先降低，之后再增加，后期再缓慢降低，并最终达到平衡。在磷初始浓度分别为 400、400 和 160 mg/L 的溶液中，达到吸附平衡后，天然高岭土、酸和热改性高岭土对磷的饱和吸附量分别为 0.98、2.06 和 3.55 mg/g。其中，天然高岭土对磷的饱和吸附量低于王小波等^[12]的研究结果 (1.63 mg/g)，但经酸热改性后高岭土对磷的饱和吸附量皆有较大幅度的提高，尤以 500℃ 热活化提高幅度最大，提高了 2.6 倍。同时，500℃ 热活化高岭土接近饱和吸附量时残留溶液中磷的浓度相对较低 (125 mg/L)，进而说明其在较低浓度时就能达到饱和吸附量。

研究表明^[8]，黏土矿物的磷素理论饱和吸附量是衡量其磷素吸附净化性能的重要指标，在等温条件下，溶液中固体表面发生的吸附现象，常用 Freundlich 和 Langmuir 方程来表示其固体表面吸附量和溶液平衡浓

度之间的关系。模拟结果如图 4c、4d 所示，磷素吸附等温线符合 Freundlich 和 Langmuir 方程，相关性达极显著水平 ($P < 0.01$)。其中，天然高岭土与热活化高岭土更符合 Langmuir 方程；而酸改性 Freundlich 方程拟合得更好。

2.4 改性高岭土的吸附动力学曲线

大量研究表明，吸附等温线仅是对试验数据的理论描述，并不能准确地绘制出反应机制。因此，为探讨高岭土与磷的反应速率与平衡时间，对高岭土及其改性样品的磷吸附动力学进行研究。由图 5a 可知，天然、酸改性与热活化高岭土起始阶段都随着反应时间的延长，对磷的吸附量随之增加，但增加的速度逐渐降低，继而达到平衡。天然高岭土与 9% 酸改性高岭土反应速率较快，进行到 2 h 时已趋于平衡，吸附量分别为 0.57 mg/g 和 0.82 mg/g；而热活化高岭土在 6 h 时才接近平衡，吸附量为 1.99 mg/g。

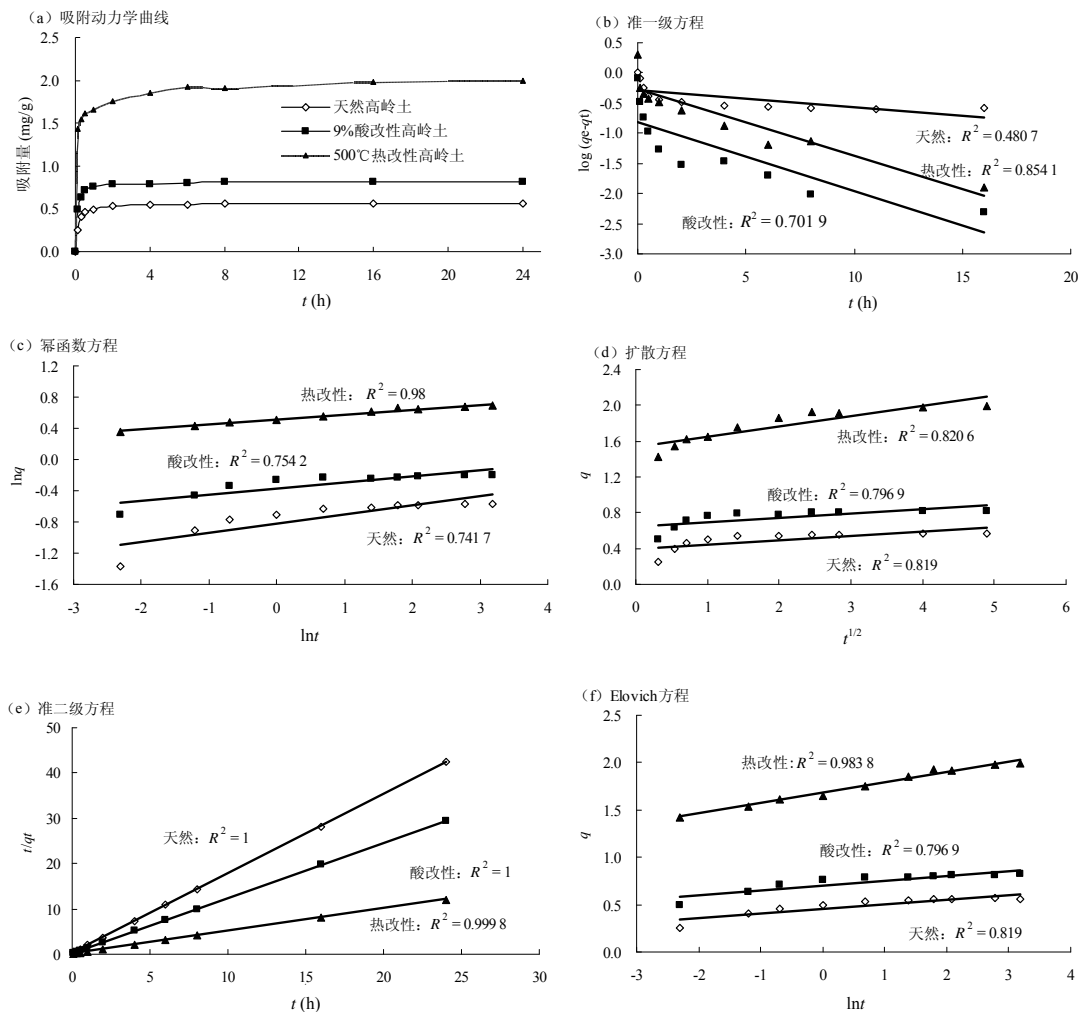


图 5 天然及改性高岭土对磷的吸附动力学曲线

Fig. 5 Kinetic curves of phosphorus adsorption by natural and modified kaolin

将天然、酸改性与热活化高岭土对磷的吸附动力学进行了准一级、幂函数、扩散、准二级和 Elovich 方程的拟合,结果如图 5b、5c、5d、5e 和 5f 所示。天然高岭土动力学吸附数据与准一级方程拟合效果不佳,相关性仅达到显著水平 ($R^2=0.4807$, $P<0.05$),而与幂函数、扩散、准二级和 Elovich 方程拟合均达到极显著水平 ($R^2\geq 0.7417$, $P<0.01$),其中尤以准二级方程拟合最佳 ($R^2=1$)。9% 酸改性高岭土与 5 种方程拟合均达到极显著水平 ($R^2\geq 0.7019$, $P<0.01$),其中也以准二级方程拟合最佳 ($R^2=1$)。500℃ 热活化高岭土与 5 种方程拟合均达到极显著水平 ($R^2\geq 0.8206$, $P<0.01$),其中以准二级方程拟合最佳 ($R^2=0.9998$)。表明热活化高岭土与天然及酸改性高岭土对磷的吸附特征相一致。

2.5 改性高岭土对磷的吸附机理探讨

本研究所用苏州天然高岭土对磷具有一定的吸附性能,一是因为高岭土具有较大的比表面积 (BET 表面积为 $20.8\text{ m}^2/\text{g}$) 和阳离子交换量,可对磷产生一定的物理吸附,且较大的比表面积还可以增加其与磷酸根离子的接触面积;二是由于其含有铝氧化物等化学组分,从而对磷发生非专性化学吸附^[8];同时与其羟基释放量有关,羟基离子易与磷酸根离子发生专性吸附^[8]。

高岭土经酸改性后,其矿物组成与化学组成都没有发现明显的变化,表明酸改性高岭土并非通过改变高岭土的矿物组成和化学组成的方式提高其对磷的吸附性能。酸改性可使高岭土的纤维间发生解离,粒间杂质胶结物出现分解,可获得平均孔径在 4.0 nm 左右的中孔材料,从而使表面积增加^[13-14],有利于对磷的吸附。此外,酸改性通过增加孔隙率增大比表面积的同时,也可使大量的 Al、Si 等吸附活性点位暴露,增加了对 PO_4^{3-} 的吸附^[12]。

高岭土经 500℃ 煅烧之后,其矿物组成基本没有发生变化,化学组成由于烧失量减少,其他组成相应略有增加。但 500℃ 煅烧之后,高岭土对磷的吸附性能增加幅度较大,表明煅烧不是通过改变高岭土矿物组成与化学组成而提高其对磷的吸附性能。高岭土的主导黏土矿物成分为高岭石,煅烧之所以能提高高岭土对磷的吸附,主要是由于高岭土在煅烧过程中活化了主导矿物高岭石中的 Al 元素,且高岭石的 Al 活性随着煅烧温度的升高逐渐增强,但超过一定温度时其活性将迅速下降^[15]。又因为高岭石易与磷形成铝磷化合物,因而煅烧可能通过改变高岭石中 Al 的活性,进

而影响其对磷的吸附能力^[8,16]。因而表现为 500℃ 煅烧高岭土对磷的吸附性能有较大的提高,而 800℃ 煅烧高岭土对磷的吸附性能有较大幅度降低。同时,煅烧使高岭土表面积有所增加,可能是 500℃ 煅烧高岭土对磷吸附性能提高的另一因素;800℃ 煅烧使高岭土晶体坍塌为无定型结构也可能是其对磷吸附性能下降的重要原因之一。

由于高岭土在我国分布广泛、储量大,为环境友好型材料,且成本低廉、煅烧操作简易。因此,热活化高岭土是较好的含磷废水净化材料,在处理实际含磷废水中占据一定的优势,具有较大的应用前景。

3 结论

(1) 9% 盐酸改性和 500℃ 煅烧几乎未对高岭土的矿物组成构成影响,而经 800℃ 煅烧高岭土大部分矿物结构已被破坏,熔解为无定型结构。9% 酸改性对高岭土的化学组成基本无影响,而煅烧降低了高岭土的烧失量。9% 酸改性和煅烧皆提高了高岭土的表面积。

(2) 高岭土经盐酸改性,表面积增大使大量的 Al、Si 等活性点位暴露,增加了对 PO_4^{3-} 的吸附。在酸用量为 9% 时,高岭土对 25 ml 磷初始浓度为 20 mg/L 的模拟废水中磷的净化效果最佳,去除率为 81.8%,经吸附后剩余溶液中磷浓度为 3.63 mg/L。

(3) 高岭土经不同温度煅烧,其主导矿物高岭石中的 Al 元素出现不同程度的活化。以 500℃ 煅烧高岭土对 50 ml 磷初始浓度为 25 mg/L 的模拟废水中磷的净化效果最佳,对模拟废水磷的去除率为 99.5%,经吸附后残留溶液中磷浓度为 0.10 mg/L,达到了我国污水综合排放标准中的相应标准。

(4) 经酸热改性后高岭土对磷的饱和吸附量皆有较大幅度的提高,尤以 500℃ 热活化提高幅度最大。天然高岭土与热活化高岭土更符合 Langmuir 方程,而酸改性 Freundlich 方程拟合地更好。Langmuir 等温吸附曲线方程显示 500℃ 煅烧高岭土对磷的理论饱和吸附量最高。热活化高岭土与天然及酸改性高岭土对磷的动力学吸附特征一致,皆与准二级方程拟合最佳。

参考文献:

- [1] Berg U, Donnert D, Ehbrecht A, Bumiller W, Kusche I, Weidler PG, Nüesch R. "Active filtration" for the elimination and recovery of phosphorus from waste water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 265: 141-148

- [2] Schindler DW, Parker BR, Hecky RE, Findlay DL, Stainton MP, Paterson MJ, Beaty KG, Lyng M, Kasian SEM. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105: 11 254–11 258
- [3] 吴海林, 杨开, 王宏宇, 张凯. 废水除磷技术的研究与发展. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(1): 53–57
- [4] De-Bashana LE, Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, 2004, 38: 4 222–4 246
- [5] Grzmil B, Wronkowski J. Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater. *Desalination*, 2006, 189: 261–268
- [6] Morse GK, Brett SW, Guy JA, Lester JN. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the Total Environment*, 1998, 212: 69–81
- [7] 干方群, 周健民, 王火焰, 董元华, 刘云. 不同粘土矿物对磷污染水体的吸附净化性能比较. *生态环境*, 2008, 17(3): 914–917
- [8] 袁东海, 张孟群, 高士详, 尹大强, 王连生. 几种粘土矿物和粘粒土壤吸附净化磷素的性能和机理. *环境化学*, 2005, 24(1): 7–11
- [9] 刘秀梅, 张夫道, 张树清, 冯兆滨, 何绪生, 王玉军, 王茹芳. 纳米级高岭土对氮、磷、钾和有机碳的吸附及解析特性的研究. *中国农业科学*, 2005, 38(1): 102–109
- [10] 鲁如坤. *土壤农业化学分析方法*. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- [11] 袁东海, 高士详, 景丽洁, 尹大强, 王连生. 几种粘土矿物和粘土对溶液中磷的吸附效果. *农村生态环境*, 2004, 20(4): 1–5
- [12] 王小波, 王艳, 卢树昌, 新楠, 张抒红. 改性高岭土对水体中氮磷去除效果的研究. *农业环境科学学报*, 2010, 29(9): 1 784–1 788
- [13] 刘从华, 马燕青, 张忠东, 高雄厚, 高繁华, 刘育, 李树本. 酸碱改性高岭土性能的研究 II. 比表面积和孔结构. *石油炼制与化工*, 1999, 30(5): 30–34
- [14] 朱海清, 周杰. 凹凸棒石粘土的开发利用现状及发展趋势. *矿产保护与利用*, 2004(4): 14–17
- [15] 魏存弟, 杨殿范, 李益, 三国彰. 煅烧温度对高岭石相转变过程及 Si、Al 活性的影响. *矿物学报*, 2005, 25(3): 197–200
- [16] Russeli GC, Low PF. Reaction of phosphate with kaolinite in dilute solution. *Soil Science Society Proceedings*, 1954, 18: 22–25

Phosphorus Adsorption Capacities and Mechanisms of Different Modified Kaolin in Wastewater

ZHAI You-tao¹, HANG Xiao-shuai¹, GAN Fang-qun²

(1 *Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China;*

2 *Department of City Science, The City Vocational College of Jiangsu, Nanjing 210017, China)*

Abstract: This study, by modifying kaolin with different concentrations of hydrochloric acid and different temperatures of calcinations, studied the adsorption capacities and mechanisms of phosphorus (P) in synthetic wastewater by the modified kaolin as well as P adsorption isotherms and kinetics of modified kaolin. The results showed that P adsorption capacities of kaolin with hydrochloric acid and calcination in synthetic wastewater were improved differently. Particularly, the adsorption capacities of kaolin modified with 9% acid and 500°C calcinations improved greatly. The removal capacity of 9% acid modification raised by 44.6% than the capacity of natural kaolin, enabling kaolin, applied at a rate of 2% (weight ratio), remove 81.8% of P from 25 ml initial synthetic wastewater (20 mg/L). P removal ratio by 500°C calcinations was 99.5% in 50 ml initial synthetic wastewater (20 mg/L), P content in treated synthetic wastewater was 0.10 mg/L and lower than relative standard of China. The results revealed that acid modification changed adsorption sites of kaolin and calcinations activated Al in kaolinite, thus enhancing its P adsorption or removing capacity. The adsorption processes of natural kaolin, 9% acid modification and 500°C calcinations were significantly ($P < 0.01$) fitted with both Freundlich and Langmuir isotherm equations. The dynamics adsorption characteristics of natural kaolin, 9% acid modification and 500°C calcinations were in good agreement, and the pseudo-second order kinetic equation gave better fitting results ($P < 0.01$). The saturated adsorption amount of kaolin modified with 500°C calcinations was the highest, suggesting that kaolin modified with calcinations has a good foreground in P removal in wastewater.

Key words: Phosphorus, Adsorption, Kaolin, Modification