

坡缕石/氧化铝复合材料对磷的吸附动力学和热力学

郝艳玲, 范福海

(兰州交通大学 化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以坡缕石粘土为原料, 通过溶胶-凝胶法制备坡缕石/氧化铝复合材料, 通过静态吸附实验研究了复合材料吸附水中磷的动力学特征、吸附平衡和热力学参数, 探讨了吸附机理。结果表明, 复合材料对磷有较好的吸附作用, 吸附过程能较好地符合准二级动力学方程, 吸附速率常数随初始浓度的增大而减小, 随温度的升高有所增大, 吸附平衡能较好地符合 Langmuir 方程和 D-R 方程, 吸附过程吸热, ΔG 为 $-25 \sim -21$ kJ/mol, 是物理吸附和化学吸附并存的过程。

关键词: 坡缕石粘土; 吸附; 磷; 动力学; 热力学

中图分类号: P579; TQ424.21

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1069-05

Kinetics and thermodynamics of the adsorbing phosphate from water on palygorskite/alumina compound material

HAO Yan-ling and FAN Fu-hai

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In this paper, palygorskite/alumina composite materials were prepared as the adsorbent by using sol-gel technique, and the adsorption properties and mechanisms of complex adsorbing phosphate were investigated, with a discussion on the adsorption kinetics and thermodynamic characteristics. The results demonstrate that the adsorption processes of phosphate on complex surface follow the pseudo-second-order equation most effectively and the rate constant increases with decreasing initial concentration and the rise of temperature. The adsorption isotherms fit Langmuir equation and D-R equation fairly well. The adsorption enthalpy is positive and the adsorption Gibbs free energy changes are in the range of $-25 \sim -21$ kJ/mol. The adsorption process is endothermic and spontaneous, with the coexistence of physical adsorption and chemical adsorption.

Key words: palygorskite clay; adsorption; phosphate; kinetics; thermodynamics

磷含量过高会造成地表水体富营养化和地下水磷污染。由于工业废水和生活污水的直接排放以及农业用水污染加剧, 致使我国相当水体已达到中等甚至富营养化的水平, 破坏了生态环境, 对水生物的生存和人类健康造成威胁, 因此废水除磷尤为重要。目前可以利用沉淀反应或结晶、吸附等作用及微生物作用除磷, 其中吸附法除磷具有不引入新的污染

物、工艺简单、运行可靠、能耗低且易分离污染物等优点 (Karageorgiou *et al.*, 2007; Yan *et al.*, 2010), 在应用中受到广泛关注。

坡缕石是层链状结构的镁铝硅酸盐粘土矿物, 有特殊的纤维状晶体形态, 内部多孔道, 具有较大的比表面积和良好的吸附性能 (Murray, 2000)。作为环境矿物材料, 坡缕石粘土的开发和应用已倍受人

们关注(Alvarez-Ayuso and García-Sánchez, 2003; Ye *et al.*, 2006)。我国坡缕石粘土资源分布较广,甘肃中西部一带分布有规模较大的坡缕石矿,研究坡缕石粘土矿物的表面性质和吸附性能,对于矿产资源的开发应用有重要的意义。

天然坡缕石粘土对磷的吸附容量很低,但是由于坡缕石表面带负电荷,化学活性较高(潘敏等, 2009),利用比表面积较大的氧化物对其进行改性,改善其吸附性能,形成高度分散的坡缕石/氧化物复合物,可大大提高对水中磷的吸附能力,达到污水除磷的目的。本文以甘肃白银坡缕石粘土为原料,将氧化铝负载在坡缕石表面制成复合材料,研究了复合材料吸附水中磷的动力学和热力学特征,对吸附机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 材料制备

称取 2 g 坡缕石粘土(白银星光新材料科技有限公司提供)于烧杯中,加入 1 mol/L 的 AlCl_3 溶液 100 mL,电动搅拌使其分散均匀,在不断搅拌下于悬浮液中滴加 0.1 mol/L 的氨水,至 pH 值为 4~5,形成溶胶,再继续搅拌 4 h,静置过夜,于 80℃ 干燥 24 h,研磨得灰白色固体粉末。由于温度过高会导致坡缕石脱出部分结晶水,孔道折叠,表面积变小(陈天虎等 2006),因此将固体粉末于 300℃ 焙烧 4 h,在保持坡缕石晶体形态的同时使氢氧化物转化为稳定的氧化物,制得坡缕石/氧化铝复合材料。

1.2 吸附实验

准确称取 0.050 0g 吸附剂样品于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入浓度一定的 KH_2PO_4 (以磷的浓度 mmol/L 计,下同)溶液 25 mL,一定温度下在恒温振荡器上以 150 r/min 的速度振荡一定时间后,离心分离,测定清液中磷的浓度,由下式计算吸附量:

$$Q = (C_0 - C)V/m \quad (1)$$

式中 Q 为吸附量(mmol/g), C_0 和 C 分别为初始浓度和清液浓度(mmol/L), V 为溶液的体积(L), m 为吸附剂质量(g)。

1.3 分析方法

溶液中磷的浓度采用钼锑抗分光光度法(国家环保总局 2002),由 722 型分光光度计测定,实验所用试剂均为分析纯。样品的微观形貌由 Cam Scan Apollo 300 型扫描电子显微镜分析。由 BrukerD8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪测试样品的物相,测试条件为 $\text{CuK}\alpha_1$ 靶,40 kV,30 mA,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的组成和形貌

图 1 a 和图 1 b 分别为坡缕石粘土和坡缕石/氧化铝复合物的 SEM 照片,从中可以看出坡缕石颗粒呈细小的纤维状交织在一起,坡缕石/氧化铝复合物的结构有较明显的变化,由于剧烈的搅拌使复合物颗粒减小,边缘较平滑,棱角不再分明,氧化铝包覆在坡缕石粘土表面形成的颗粒表面有凹陷和凸起,

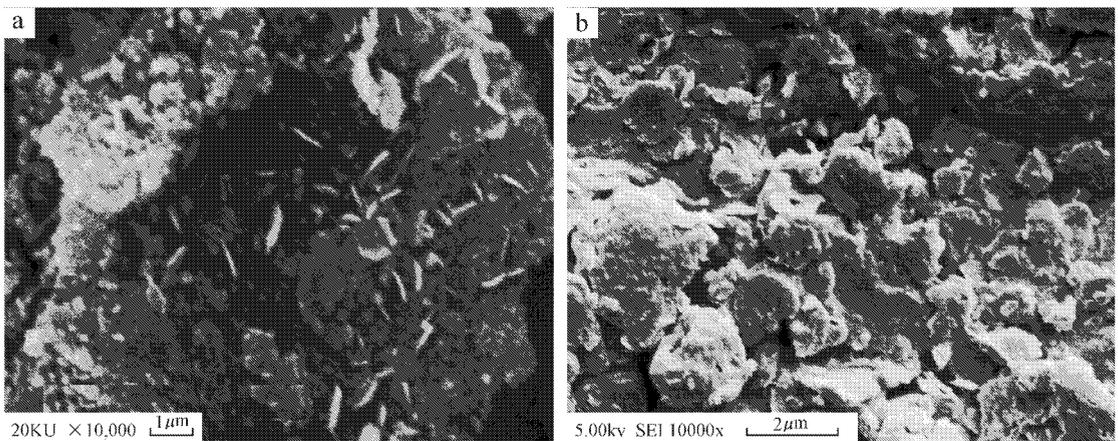


图 1 (a)坡缕石和(b)坡缕石/氧化铝复合物的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of palygorskite(a) and palygorskite/alumina(b)

比表面积较大,结构疏松,复合物同时具有坡缕石粘土和金属氧化物的性质。

图 2 为坡缕石及复合物的 XRD 谱图, 2θ 为 5.2° 、 9.1° 、 20.0° 和 35.2° 的峰是坡缕石的特征峰, 28° 附近有一些杂质峰;复合物的谱图中保留了坡缕石的特征峰,在 27.3° 出现了 Al_2O_3 的特征衍射峰,同时坡缕石中的杂质峰明显减弱,说明 Al_2O_3 主要沉积在坡缕石粘土的表面,形成包覆型的复合物颗粒。

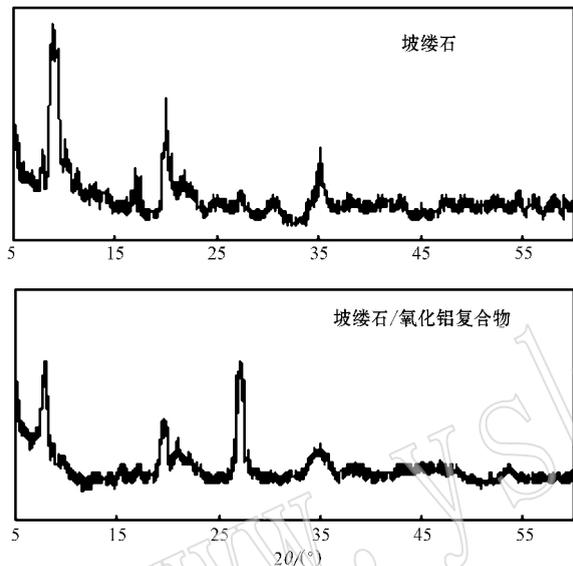


图 2 XRD 谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns

2.2 吸附动力学方程

Lagergren pseudo-first-order 方程假设吸附速率与吸附剂表面未被吸附的量成正比,其直线形式为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

式中 Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻的吸附量和平衡吸附量 ($mmol/g$), k_1 为一级速率常数 (min^{-1})。

pseudo-second-order 方程认为吸附速率的控制步骤是化学反应或是通过电子共享或电子得失的化学吸附 (Ho, 1999), 直线形式为:

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e \quad (3)$$

$$h = k_2 Q_e^2 \quad (4)$$

式中 k_2 为二级速率常数 [$g/(mmol \cdot min)$], h 为初始吸附速率 [$mmol/(g \cdot min)$]

Elovich 方程 (Aksu, 2002) 认为吸附速率随吸附剂表面吸附量的增加而成指数下降,其简化的数学表达式为:

$$Q_t = a + b \ln t \quad (5)$$

式中 a 、 b 均为常数。

将磷在坡缕石/氧化铝复合物上的吸附动力学数据分别用准一级、准二级吸附方程及 Elovich 方程进行线性拟合,结果见表 1。可以看出,由准二级方程拟合的相关系数 R^2 多在 0.999 以上,所得的平衡吸附量随初始浓度的增加而增大,其值与实验值较为接近,故吸附过程符合这一方程。由于准二级模型包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等,因此能更真实全面地反映吸附

表 1 吸附动力学方程参数

Table 1 Kinetic parameters for adsorption rate expressions

$C_0/mm\text{mol} \cdot L^{-1}$	$t/^\circ C$	pseudo-first-order 方程		pseudo-second-order 方程			Elovich 方程		
		R^2	R^2	$k^2/g \cdot (mmol \cdot min)^{-1}$	$Q_e/mm\text{mol} \cdot g^{-1}$	$h/mm\text{mol} \cdot (g \cdot min)^{-1}$	R^2	a	b
1.0	20	0.959 9	0.999 3	0.513	0.479	0.118	0.986 6	0.250 0	0.0465
1.0	30	0.947 2	0.999 0	0.520	0.483	0.121	0.979 4	0.266 2	0.043 3
1.0	40	0.972 9	0.999 4	0.531	0.484	0.124	0.979 4	0.254 3	0.047 0
1.0	50	0.920 2	0.999 4	0.541	0.485	0.127	0.979 4	0.252 2	0.048 0
1.5	20	0.917 7	0.999 8	0.504	0.669	0.226	0.963 0	0.383 3	0.060 4
1.5	30	0.914 9	0.999 8	0.525	0.681	0.243	0.959 4	0.392 8	0.061 4
1.5	40	0.972 3	0.999 8	0.499	0.679	0.230	0.969 6	0.397 6	0.059 1
1.5	50	0.936 3	0.999 8	0.518	0.683	0.242	0.960 4	0.392 6	0.061 8
2.0	20	0.954 3	0.999 6	0.370	0.887	0.291	0.965 1	0.533 4	0.073 0
2.0	30	0.974 7	0.999 4	0.355	0.891	0.281	0.988 0	0.556 7	0.067 2
2.0	40	0.983 2	0.998 6	0.380	0.891	0.302	0.990 8	0.563 1	0.068 8
2.0	50	0.965 9	0.999 6	0.389	0.894	0.310	0.988 9	0.568 7	0.066 4

质在吸附剂上的吸附行为,并应用于吸附的全过程 (Chang *et al.*, 2004)。因为影响准二级吸附作用的主要因素是化学键的形成 (Ho, 2006),所以可推断该吸附过程以化学吸附为主。同一温度下准二级方程中的平衡吸附量 Q_e 和初始吸附速率 h 随初始浓度的增加而增大,吸附速率常数 k_2 随初始浓度的增加而减小,这是因为初始浓度增大提高了初始传质推动力,而 k_2 与达到快吸附反应比例 $F (F = Q_t / Q_e)$ 所需的时间 t 成反比, k_2 值越大,达到同一 F 值的时间就越短,在高浓度下要达到特定的 F 值需要更长的时间 (冯素萍等, 2009)。在 20~50℃ 温度范围内, k_2 和 h 随温度的升高略有增大。

2.3 吸附平衡

磷在坡缕石/氧化铝表面的吸附等温线如图 3 所示。通常可用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程来描述吸附平衡, Freundlich 方程的表达式为:

$$Q = kc^n \quad (6)$$

式中 k 和 n 是特性常数, n 值小于 1 表示吸附容易进行。

Langmuir 方程的表达式为:

$$Q = Q_m [bc / (1 + bc)] \quad (7)$$

式中 Q_m 为单层饱和吸附量 (mmol/g), b 为吸附平

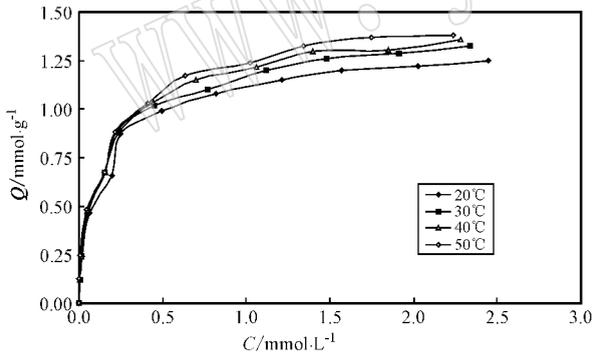


图 3 吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms

衡常数 (L/mol)

Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程通常可用于分析吸附作用的本质, 该方程建立在微孔容积填充理论的基础上, 认为微孔内部孔壁之间发生吸聚力场的重叠, 使微孔内部吸附势显著增强, 因此在微孔中吸附质分子不再像在中孔或非孔性表面上发生单分子或多分子层那样的逐层吸附, 而是按吸附势大小依次实现孔容积的逐步充填 (Jakubov and Mainwaring, 2002)。

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \epsilon^2 \quad (8)$$

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (9)$$

$$E_s = 1/\sqrt{2\beta} \quad (10)$$

式中, β 为与吸附能量有关的常数 (mol^2/kJ^2), ϵ 为 Polanyi 吸附势, R 为摩尔气体常数 [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$], T 为热力学温度 (K), E_s 为吸附过程的平均吸附能 (kJ/mol)。

将吸附平衡数据分别按 Freundlich 方程、Langmuir 方程及 D-R 方程进行线性拟合, 结果见表 2。可见吸附过程与 Langmuir 方程的符合程度最好, 其次为 D-R 方程和 Freundlich 方程。Langmuir 方程中的饱和吸附量 Q_m 和吸附平衡常数 b 均随温度的升高有所增大, 表明吸附过程吸热。Freundlich 方程中的 n 值为 0.34~0.38, 表明吸附过程容易进行。D-R 方程也能较好地描述坡缕石/氧化铝复合物对磷的吸附作用, 说明吸附剂具有发达的微孔结构。由 D-R 方程得到的饱和吸附量大于 Langmuir 方程得到的值, 这可能是因为不同模型的相关假设不同。

2.4 吸附热力学

由热力学基本关系式可计算出吸附焓 ΔH 及不同温度下的吸附 Gibbs 函数 ΔG 和吸附熵 ΔS 。

$$\ln K = -\Delta H/RT + C \quad (11)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (12)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (13)$$

表 2 吸附等温方程的线性拟合参数

Table 2 Regression equations for adsorption isotherm

T/K	Freundlich 方程			Langmuir 方程			Dubinin-Radushkevich 方程			
	k	n	R^2	$Q_m/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\beta/\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$	$E_s/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2
293	1.099	0.382	0.942 0	1.297	7 842.3	0.998 1	3.186	0.003 7	11.625	0.976 0
303	1.176	0.372	0.953 2	1.364	8 428.7	0.997 3	3.217	0.003 3	12.309	0.984 2
313	1.218	0.364	0.959 5	1.395	8 897.0	0.996 8	3.180	0.003 0	12.910	0.986 6
323	1.251	0.335	0.976 3	1.429	9 482.4	0.995 5	2.874	0.002 5	14.142	0.993 0

式中 K 为吸附平衡常数,取 Langmuir 方程中的吸附系数 b , R 为摩尔气体常数。

吸附热力学参数见表 3。 $\Delta H > 0$, $\Delta G < 0$, 说明吸附是自发的吸热过程。溶液中磷通常与水结合成水合离子或分子,当水合离子或分子在吸附剂表面发生吸附时,结合水可能会被解吸出来(Karaca *et al.*, 2006),由于解吸过程吸热,虽然磷与吸附剂表面的吸附反应放热,整个吸附过程仍可以是吸热的。同时解吸过程能使系统的熵增加,即 $\Delta S > 0$ 。一般物理吸附的 ΔG 为 $-20 \sim 0 \text{ kJ/mol}^{-1}$,化学吸附的为 $-400 \sim -80 \text{ kJ/mol}$ (Yu *et al.*, 2004),由此坡缕石/氧化铝对磷的吸附应是物理吸附和化学吸附并存的过程。

表 3 吸附热力学参数

Table 3 Values of thermodynamic parameters

T/K	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
293	-21.84	4.91	91.31
303	-22.77	4.91	91.36
313	-23.66	4.91	91.29
323	-24.59	4.91	91.33

3 结论

坡缕石/氧化铝复合材料对磷有较好的吸附作用,吸附过程能较好地符合准二级吸附动力学方程,吸附速率常数随初始浓度的增加而减小,随温度的升高有所增大。吸附平衡能较好地符合 Langmuir 方程和 D-R 方程,吸附剂具有发达的微孔结构,吸附过程吸热, ΔG 为 $-21 \sim -25 \text{ kJ/mol}$,是物理吸附和化学吸附并存的过程。

References

Aksu Z. 2002. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*[J]. *Process Biochemistry*, 38(1): 89~99.

Alvarez-Ayuso E and Garcia-Sánchez A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils[J]. *Environmental Pollution*, 123(3): 337~344.

Chang Min-Yun and Juang Ruey-Shin. 2004. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 278(1): 18~25.

Chen Tianhu, Wang Jian, Qing Chensong, *et al.* 2006. Effect on heat treatment on structure, morphology and surface properties of palygorskite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 34(11):

1406~1410(in Chinese with English abstract).

Feng Suping, Shen Yong and Qiu Na. 2009. Adsorption characteristics and kinetics of mercury on humic acid[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 25(2): 121~129(in Chinese with English abstract).

Ho Y S. 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods[J]. *Water Research*, 40(1): 119~125.

Ho Y S and McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 34(5): 451~465.

Jakubov T S and Mainwaring D E. 2002. Modified Dubinin-Radushkevich/Dubinin-Astakhov Adsorption Equations[J]. *J Colloid Interface Science*, 252(2): 263~268.

Karaca S, Gürses A, Ejder M, *et al.* 2006. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2~3): 273~279.

Karageorgiou Kostantinos, Paschalis Maximos and Anastassakis Georgios N. 2007. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3): 447~452.

Murray H H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview[J]. *Applied Clay Science*, 17(5~6): 207~221.

Pan Min, Chen Tianhu, Huang Xiaoming, *et al.* 2009. Thermodynamic of adsorbing phosphate from water on palygorskite/hydrate nanocompound materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 37(10): 1673~1677(in Chinese with English abstract).

State Environmental Protection Administration. 2002. Monitoring and Analysis Methods of Water and Waste Water[M]. Beijing: Chinese Environmental Sciences Press, 246~248(in Chinese).

Yan Liang-guo, Xu Yuan-yuan, Yu Hai-qin, *et al.* 2010. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1~3): 244~250.

Ye Hengpeng, Chen Fanzhong, Sheng Yanqing, *et al.* 2006. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites[J]. *Separation and Purification Technology*, 50(3): 283~290.

Yu Ying, Zhuang Yuanyi, Wang Zhonghua, *et al.* 2004. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin[J]. *Chemosphere*, 54(3): 425~430.

附中文参考文献

陈天虎,王健,庆承松,等. 2006. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J]. *硅酸盐学报*, 34(11): 1406~1410.

冯素萍,沈永,裘娜. 2009. 腐殖酸对汞的吸附特性与动力学研究[J]. *离子交换与吸附*, 25(2): 121~129.

国家环保总局. 2002. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 246~248.

潘敏,陈天虎,黄晓鸣,等. 2009. 凹凸棒石/氢氧化物纳米复合材料对磷的吸附热力学[J]. *硅酸盐学报*, 37(10): 1673~1677.