

坡缕石粘土的磷吸附机制及其铁负载效果研究

干方群^{1,2}, 周健民¹, 王火焰¹, 马毅杰¹, 董元华^{1,3}, 刘云^{1,3}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国科学院南京土壤研究所-香港浸会大学土壤与环境联合开放实验室, 江苏南京 210008)

摘要: 比较了 3 种天然坡缕石粘土对不同程度磷污染水体的吸附净化能力, 通过等温吸附实验和吸附动力学实验探讨了坡缕石粘土的磷吸附机制, 并研究了不同形态铁负载对坡缕石粘土吸附净化磷污染水体性能和机制的影响。结果发现, 3 种天然坡缕石粘土对不同程度磷污染水体均有一定的吸附净化能力, 其中含白云石较多的坡缕石粘土的磷吸附能力最强, 吸附等温曲线呈 S 型, 且 Freundlich 方程 ($R^2 = 0.9776$) 比 Langmuir 方程 ($R^2 = 0.9249$) 拟合效果更好, 准一级方程、莫函数方程、抛物线扩散方程、准二级方程均能较好地模拟坡缕石粘土对磷的吸附动力学过程, 说明坡缕石粘土对磷的吸附可能属于不均匀介质的多分子层吸附。此外, 不同形态铁负载均能显著增强坡缕石粘土对不同程度磷污染水体的吸附净化能力, 吸附等温曲线呈 L 型, Langmuir 方程 ($Fe^{2+}: R^2 = 0.96$, $Fe^{3+}: R^2 = 0.9677$) 比 Freundlich 方程 ($Fe^{2+}: R^2 = 0.9657$, $Fe^{3+}: R^2 = 0.9361$) 能略好地拟合铁负载坡缕石粘土的磷吸附等温结果, 说明铁负载坡缕石粘土的磷吸附过程可能是均匀介质的单分子层吸附。适量白云石有助于提高坡缕石粘土的磷吸附净化性能, 铁负载可能通过改变坡缕石的表面电荷和吸附活性位点来改变其磷吸附机制, 从而提高其磷吸附性能。

关键词: 坡缕石粘土, 磷, 吸附净化, 铁负载

中图分类号: P579; X52

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)05-0477-06

Phosphate adsorption efficiency and mechanism of natural and iron modified palygorskites

GAN Fang-qun^{1,2}, ZHOU Jian-min¹, WANG Huo-yan¹, MA Yi-jie¹, DONG Yuan-hua^{1,3} and LIU Yun^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Joint Open Laboratory of Soil and the Environment, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences and Hongkong Baptist University, Nanjing 210008, China)

Abstract: Phosphate adsorption capabilities of different natural palygorskites and iron modified palygorskites in water with different phosphate concentrations were investigated, and the mechanisms of phosphate adsorption of natural and iron modified palygorskites were also studied through adsorption isotherms and adsorption kinetics experiments. The results show that the three palygorskite clays have different kinds of performance on removal of phosphate. For water quality of Grade V and lower than Grade V, the more dolomite they contain, the higher removal efficiency they have. The iron modification treatments increase the phosphate adsorption capabilities of natural palygorskite. The phosphate adsorption isotherm of natural palygorskite is an S-type isotherm, the Freundlich equation ($R^2 = 0.9776$) provides better fitting than the Langmuir equation ($R^2 = 0.9249$) in terms of R^2 values, suggesting that the adsorption of phosphate on palygorskite is inhomogeneous multilayer adsorption. On the basis of R^2 values, the kinetics of phosphate adsorption on the palygorskite can be satisfactorily described by the pseudo-first-order equation, power function equation, parabolic

收稿日期: 2008-03-05; 修订日期: 2008-05-08

基金项目: 江苏省科技厅科技攻关项目(BE2006371)

作者简介: 干方群(1984-)女, 汉族, 博士研究生, 主要从事水体环境污染与控制研究, 通讯作者: 周健民(1956-)男, 研究员, E-mail:

jmzhou@issas.ac.cn

diffusion equation and pseudo-second-order kinetic equation. However, the phosphate adsorption isotherm of iron modified palygorskites is an L-type isotherm, the Langmuir equation (Fe^{2+} : $R^2 = 0.96$, Fe^{3+} : $R^2 = 0.9677$) provides better fitting than the Freundlich equation (Fe^{2+} : $R^2 = 0.9657$, Fe^{3+} : $R^2 = 0.9361$) in terms of R^2 values, implying that the adsorption of phosphate on iron modified palygorskite is homogeneous monolayer adsorption. The results obtained reveal that, as the surface charges and adsorption activity sites of palygorskite are changed by iron modification, so do the phosphate adsorption mechanisms.

Key words: palygorskite; phosphate; decontamination; iron modified

随着人类活动范围的扩大和活动程度的加剧,大量含氮磷的废水进入水体,造成藻类过度繁殖,水质恶化,水体“富营养化”问题越来越严重。磷是引起水体富营养化的关键元素(贾晓燕 2003),如何有效控制并设法去除水体中的磷显得日益重要。在各种污水除磷方法中,生物法因废水组成多变而不易实现,化学法因其高昂的成本和较大的污泥产生量限制了它的广泛应用,吸附法则因其高效快速、设备简单、运行可靠而逐渐受到人们的重视(李燕中等 2006)。在吸附法处理污水的应用研究中,寻找新的高效吸附剂是开发除磷新工艺的关键(邓聪等, 2003; 汪芳等 2006)。坡缕石粘土,又名凹凸棒石粘土,是以坡缕石为主要矿物组成的一种天然硅酸盐粘土矿物(陈天虎等, 2004; 刘云等 2007)。由于坡缕石具有特殊的晶体结构和性质,如很大的内外比表面积、化学活性高、热稳定性好等,使得这类矿物具有优良的吸附性能(陈天虎, 2000; Ye *et al.*, 2006)。近年来已开展了一系列关于天然和改性坡缕石粘土在环境治理方面的应用研究,如菜油脱色(李虎杰等 2002)、离子染料脱色(陈天虎, 2000; 李虎杰等, 2002)、重金属废水处理(García *et al.*, 1999; 陈天虎, 2000; Álvarez-Ayuso and García-Sánchez, 2007)和有机废水处理(张国生等, 1992; 王连军等, 1998)等,但在吸附净化磷污染水体方面的研究少有报道,并且大多沿用膨润土的酸处理或热活化等传统改性工艺,很大程度上限制了其环境应用潜力的发挥。此外,当前关于磷污染水体的研究绝大多数局限于模拟高磷浓度(5~150 mg P/L)的污染水体(袁东海等 2005; Tang *et al.* 2006; Ye *et al.*, 2006),远远高出实际废水的磷浓度(0.1~1.0 mg P/L)(张晟等 2005; 周怀东等 2005; 干方群等 2007)。毋庸置疑,低磷浓度水体的净化治理应给予更充分的关注。本文在筛选磷吸附净化能力最佳的天然坡缕石粘土基础上,研究了其对磷的吸附净化机制,并比较了不同形态铁负载对坡缕石粘土吸附净化磷污染水体性能的影响,提出了铁负载坡缕石粘土吸附磷的可能机制,以期研究坡缕石粘土的高效改性方法及其在磷污染水体治理中的应用提供理论和技术依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料的筛选

从江苏盱眙采集 3 个坡缕石粘土样品,依次编号为 AP-1、AP-2、AP-3,经 70 °C 烘干,过 100 目筛备用。分别称取上述材料 5 g 置于 100 mL 高型烧杯中,加入 50 mL 无二氧化碳的水(水土比为 10:1),用玻璃棒剧烈搅动 1~2 min,静置 30 min,用

酸度计测得 pH 值分别为 8.60、8.40、8.32(中国土壤学会, 2002)。X 射线衍射分析(D/max-rB 型 XRD 仪, Cu 靶, 40 kV, 80 mA, 扫描速度为 4°/min)结果(图 1)显示, AP-1 主要矿物成分为坡缕石(50%~60%),含一定量白云石(25%~35%)和少量石英、长石,差热曲线分析结果显示可能还含有一定量的蛋白石; AP-2 主要为坡缕石(60%~70%),含少量石英; AP-3 主要为坡缕石(70%~80%),也含少量石英。

模拟 V 类水和劣 V 类水总磷浓度标准(北京工业大学工业水务中心等 2003)称取磷酸二氢钾(分析纯)配制 0.4 mg P/L 和 1.0 mg P/L 的磷标准溶液。准确称取上述实验材料 0.5 g 于 150 mL 离心瓶中,添加 50 mL 模拟磷污染溶液,重复 4 次,恒温震荡 200 r/min (25 ± 1) °C 1 h,静置 23 h,4 500 r/min 离心 8 min,过 0.22 μm 滤膜,采用钼蓝比色法(中国土壤学会, 2002)测定滤液的磷浓度。根据水体的残留磷浓度,筛选磷吸附性能最佳的矿物材料。

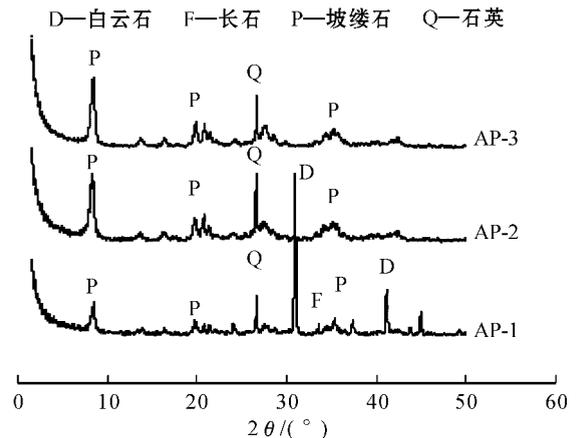


图 1 坡缕石粘土的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of palygorskites

1.2 吸附等温曲线与吸附动力学实验

根据实验 1.1 的筛选结果,准确称取最佳材料 0.5 g 于 100 mL 离心管中,加入 25 mL 不同浓度的磷酸二氢钾标准溶液,重复 4 次,恒温震荡 200 r/min (25 ± 1) °C 24 h,4 500 r/min 离心 8 min,过 0.22 μm 滤膜,钼蓝比色法(中国土壤学会 2002)测定滤液的磷浓度,根据浓度的变化计算其吸附磷素的量,取平均值,绘制磷素等温吸附曲线,准确称取最佳材料 0.5 g 于 100 mL 离心管中,加入 25 mL 一定浓度的磷酸二氢钾标准溶液,重复 4 次,恒温分别震荡 200 r/min (25 ± 1) °C]

0.1、0.25、0.5、1、2、3、4、8、12、24 h 其余步骤同上 绘制磷素吸附动力曲线。

1.3 铁负载坡缕石粘土的制备及其吸附性能

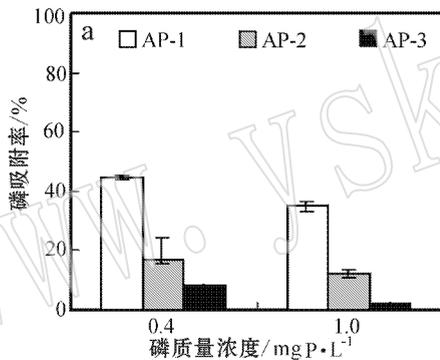
根据实验 1.1 的筛选结果,准确称取最佳材料 10.0 g 左右分散于 500 mL 蒸馏水中,恒温 40 °C 搅拌 24 h 后,分别逐滴加入 0.1 M FeCl₃ 和 0.1 M FeCl₂ 至 Fe/粘土为 10 mmol/g,在 40 °C 条件下继续搅拌 24 h,之后蒸馏水洗至上清液电导小于 30 μS 样品 70 °C 烘干磨至 100 目备用,制得 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 改性的坡缕石粘土(Danh *et al.*, 2005),铁负载粘土矿物的磷吸附性能比较实验步骤同 1.1 吸附等温曲线实验同 1.2。

1.4 数据处理

实验数据由 Excel 2003 和 SPSS 13.0 进行作图和方差分析,并使用 Duncan's 新复极差法(LSR)进行多重比较。

2 结果与讨论

2.1 不同坡缕石粘土对 V 类水和劣 V 类水的磷吸附净化能力



坡缕石为纤维状的含水铝镁硅酸盐矿物,内部多孔道,内外表面发达,具有独特的层链状晶体结构和平行纤维隧道孔隙,且孔隙体积占纤维体积的 1/2 以上,因而具有较强的吸附性能(Dixon and Weed, 1989)。图 2 是 3 种坡缕石粘土吸附净化 V 类水(0.4 mg P/L)和劣 V 类水(1.0 mg P/L)的磷吸附量(图 2a)和水体残留磷质量浓度(图 2b)。由图 2a 可知,不同坡缕石粘土对磷的吸附净化能力不同,针对 V 类水和劣 V 类水,均以 AP-1 表现出最高的磷吸附净化能力。从坡缕石粘土的 XRD 图谱(图 1)可以得知,AP-1 的主要矿物组成除坡缕石外,还含有大量的白云石 CaMg(CO₃)₂。粘土矿物的磷吸附量同其化学组成全钙关系密切,即全钙含量愈高,磷素吸附净化能力愈强(袁东海等,2005)。因为白云石中的钙易与磷形成钙磷化合物,因而 AP-1 具有最佳的磷吸附能力,净化后 V 类水的残留磷质量浓度小于 0.3 mg/L(图 2b),达到了地表水 IV 类标准(北京工业大学工业水务中心等,2003)。

2.2 等温吸附曲线

粘土矿物的磷素理论饱和吸附量是衡量其磷素吸附净

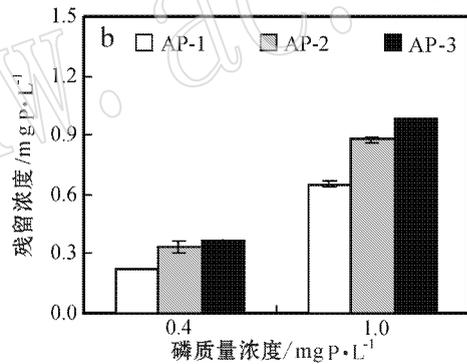


图 2 坡缕石粘土对不同程度磷污染水体的吸附净化能力

Fig. 2 Phosphate adsorption capabilities of palygorskites in water with different phosphate concentrations

化性能的重要指标。对于等温条件下,溶液中固体表面发生的吸附现象,即固体表面吸附量和溶液平衡浓度之间的关系,常用的拟合模型是 Freundlich 方程 $q = KC^{1/n}$ 和 Langmuir 方程 $q = q_m bC / (1 + bC)$ (袁东海等,2005),其中 q (mg/g) 为吸附量, q_m (mg/g) 为最大吸附容量, C (mg/L) 为平衡质量浓度,其他参数为不同的吸附等温常数。

本文选择磷素吸附能力最佳的 AP-1,根据磷素等温吸附实验的结果绘制磷素等温吸附曲线,结果同时符合 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程,均达到极显著水平(图 3)。由图 3a 可知,在磷初始浓度为 1000 mg/L 时,坡缕石粘土对磷的最大吸附容量约为 8 mg/g。有研究显示,坡缕石粘土对磷的吸附容量分别约为 2.1 mg/g(Ye *et al.*, 2006)和 3.7 mg/g(袁东海等,2005)。坡缕石粘土的磷吸附等温曲线为 S 型(Brunauer *et al.*, 1940),即随着磷浓度的增加,曲线斜率先逐渐增加,后期开始下降并最终达到平衡,由此说明,在磷浓度比较低时,坡缕石粘土表面对磷的吸附亲和力比较低,但

随着浓度的增加,磷吸附亲和力开始增强。由图 3b、c 可以得知, Freundlich 方程($R^2 = 0.9776$)比 Langmuir 方程($R^2 = 0.9249$)拟合得更好,这与 Ye 等(2006)和袁东海等(2005)的研究结果一致。以上结果表明,坡缕石粘土对磷的吸附可能属于不均匀介质的有限多分子层吸附。

2.3 吸附动力学曲线

吸附等温线仅是对实验数据的理论描述,并不能准确地给出反应机制(Donald, 2003)。图 4 给出了坡缕石粘土的磷素吸附动力学曲线。常用的动力学拟合模型方程有:准一级方程 $\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303$, 冥函数方程 $q = at^b$, 粒子内扩散方程 $q_t = k_i t^{1/2}$, 准二级方程 $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$, Elovich 方程 $q = a + b \ln t$, 其中 q 为吸附量(mg/g), q_t 为 t 时刻的吸附量(mg/g), q_e 为平衡吸附量(mg/g), t 为吸附时间(h), k_1 、 k_2 分别为一级和二级动力学常数,其他参数为不同的动力学常数。

从图 4a 可知,坡缕石粘土对磷的吸附速率较小,达到平

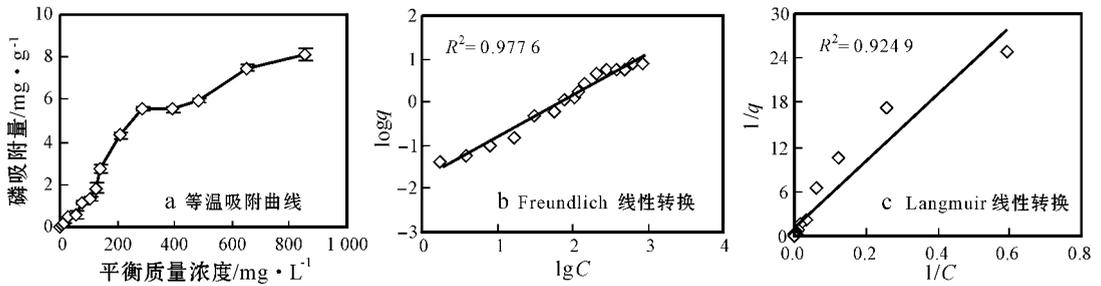


图 3 坡缕石粘土对磷的等温吸附曲线

Fig. 3 Phosphate adsorption isotherms of palygorskite

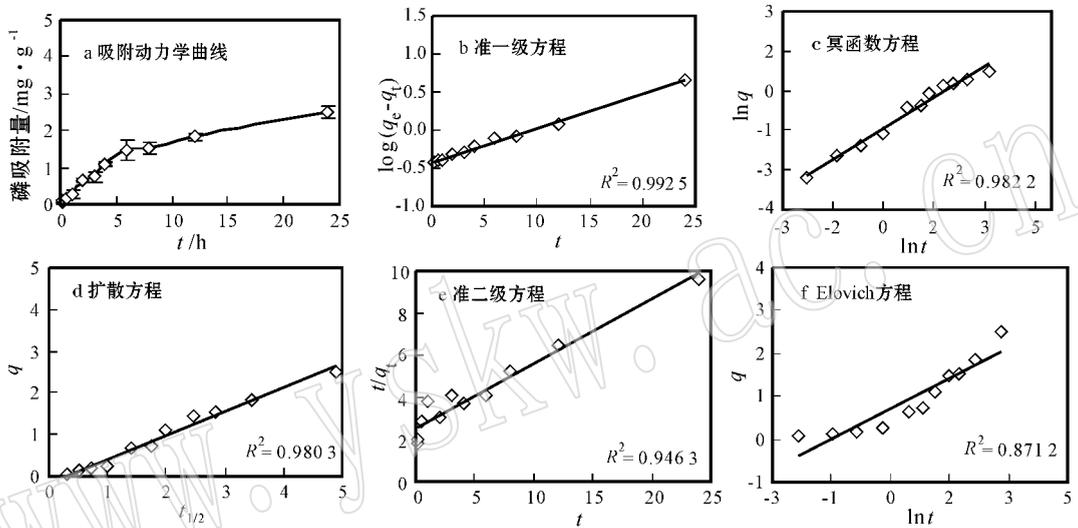


图 4 坡缕石粘土对磷的吸附动力学曲线

Fig. 4 Phosphate adsorption kinetic data of palygorskite

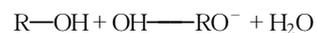
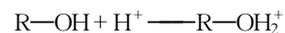
衡需要的时间较长(至少 24 h)。由于磷酸根的分子直径大于坡缕石的孔道直径(孔道面积为 $3.8 \text{ \AA} \times 6.8 \text{ \AA}$),不能进入坡缕石的内层,因此,坡缕石粘土对磷的吸附属于外表面吸附,并且是多层吸附。Ye 等(2006)研究显示,4 种动力学方程中,坡缕石粘土的磷吸附过程与 Elovich 方程和 Simple Elovich 方程的拟合相关系数达到显著水平,与一级和二级动力学方程拟合效果不佳。而由图 4b、c、d、e 可知,准一级方程、Elovich 方程、扩散方程和准二级方程均能较好地拟合实验数据,达到极显著水平($R^2 \geq 0.9463$),其中尤以准一级方程拟合最佳($R^2 = 0.9925$)。图 4f 表明, Elovich 动力学曲线描述实验数据的效果不佳,因为 Elovich 模型在表面覆盖度很高或很低的情况下不能适用(章钢娅等,1991),因此可以推测,坡缕石粘土对磷的吸附是不均匀的外表面有限多层吸附。

2.4 铁改性坡缕石粘土的磷吸附净化能力及等温吸附曲线

铁改性显著提高了坡缕石粘土对磷污染水体的吸附净化能力(图 5a)。针对 V 类水, Fe^{2+} 负载和 Fe^{3+} 负载坡缕石粘土对磷的吸附净化能力均是原土的 2 倍;针对劣 V 类水, Fe^{2+} 负载和 Fe^{3+} 负载坡缕石粘土的磷吸附能力约为原土的

3 倍;且 V 类水和劣 V 类水水体的残留磷质量浓度均小于 0.01 mg/L ,达到地表水水域 I 类标准(北京工业大学工业水务中心等,2003)。

由磷等温吸附曲线(图 5b)可知, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种不同形态铁负载对坡缕石粘土磷吸附净化性能的影响不同,且 Fe^{2+} 负载坡缕石粘土的磷吸附性能略优于 Fe^{3+} 改性坡缕石粘土。坡缕石结构中四面体和八面体由同晶置换产生的结构电荷比较少,而表面电荷是由矿物表面的 Si-O 破键和 Al-O 、 Mg-O 破键的水解作用产生的(陈天虎,2000),破键水解产生的 R-OH 上的羟基($-\text{OH}$)具有两性,既能作为酸,也能作为碱(Dixon and Weed, 1989; 陈天虎,2000),它们可以按以下形式进一步与 H^+ 或 OH^- 作用:



这些表面反应使坡缕石表面带电荷。表面电荷可以是正电荷,也可以是负电荷,主要取决于溶液 pH 值(陈天虎,2000)。坡缕石粘土多为偏碱性,由于同晶替代常带有少量的负电荷。当溶液 $\text{pH} = 2.3$ 时, Fe^{3+} 的水解反应已很明显,且

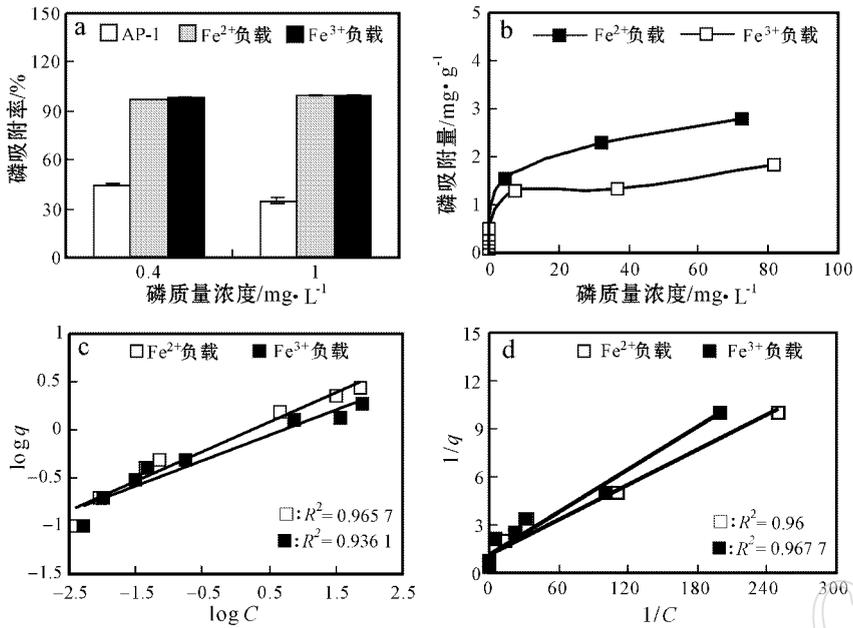


图 5 铁负载坡缕石粘土净化磷污染水体的磷吸附量和磷吸附等温曲线

Fig. 5 Phosphate adsorption capabilities and isotherms of ferrous and ferric modified palygorskites

开始有沉淀生成，pH=4.1 时就完全变成沉淀。因此，Fe³⁺ 易完全水解成 Fe(OH)₃ 胶体，在坡缕石粘土表面形成铁氧化物胶膜。与 Fe³⁺ 不同的是，Fe²⁺ 当溶液 pH=7.5 时才开始沉淀，pH=9.7 时完全沉淀。因此，Fe²⁺ 会发生不完全水解，且 Fe²⁺ 在制备过程中可能会被部分氧化为 Fe³⁺，因此 Fe²⁺ 在坡缕石粘土表面形成铁氧化物胶膜的类型与 Fe³⁺ 的存在较大差异，这可能导致 Fe²⁺ 负载坡缕石粘土的磷吸附性能优于 Fe³⁺ 改性坡缕石粘土。

由图 5b 可知，与天然坡缕石粘土对磷的等温曲线不同，不同形态铁负载坡缕石粘土的磷等温吸附曲线均呈 L 型 (Brunauer *et al.*, 1940)，即随着吸附剂吸附位点逐渐被占据，曲线斜率逐渐减小，即单位吸附增加量逐渐下降。在磷浓度比较低时，铁负载坡缕石粘土表面对磷的吸附亲和力比较高，但随着质量浓度的增加，磷吸附亲和力开始下降。由图 5c、d 可以得知，整体来看，Langmuir 方程比 Freundlich 方程能较好地拟合不同形态铁负载坡缕石粘土对磷的等温吸附实验结果，说明铁负载坡缕石粘土对磷的吸附可能属于表面均匀的单分子层吸附。坡缕石遇水不具膨胀性 (Dixon *et al.*, 1989)，Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的离子半径虽比坡缕石的孔道半径小，但其在碱性溶液体系中均容易发生水解，不容易进入坡缕石的层间结构。铁负载不能通过增加坡缕石的孔隙度和层间距离来增强其吸附性能。铁负载坡缕石粘土表面吸附活性位点与溶解的磷酸根离子形成表面络合物的反应如下： $\equiv\text{Fe}-\text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \equiv\text{Fe}-\text{OPO}_3\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$ ，其中 $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ 是铁负载坡缕石粘土表面吸附活性位点，因此铁负载可能是改变了坡缕石的表面电荷和吸附活性，从而使其对磷的吸附机制发生了变化。

3 结论

- (1) 3 种天然坡缕石粘土对不同程度磷污染水体均有一定的吸附净化潜力，其中以含白云石较多的坡缕石粘土的磷吸附净化能力最强。
- (2) 坡缕石粘土对磷的吸附等温曲线为 S 型，吸附动力学过程符合准一级方程、冥函数方程、粒子内扩散方程、准二级方程，说明其对磷的吸附机制是不均匀介质的有限多分子层吸附。
- (3) 不同形态铁负载均显著增强了坡缕石粘土对不同程度磷污染水体的吸附净化能力，且 Fe²⁺ 负载坡缕石的磷吸附性能略优于 Fe³⁺ 改性坡缕石。
- (4) 铁负载坡缕石粘土的磷吸附机制是均匀介质的单分子吸附。铁负载改变了坡缕石的表面电荷和吸附活性，从而使其对磷的吸附机制发生变化。

References

Álvarez-Ayuso E and García-Sánchez A. 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2): 594-600.

Brunauer S, Deming W and Teller E. 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 62(7): 1723-1746.

Chen Tianhu. 2000. Experimental study by contrast on the adsorbing capability of modified palygorskite clay[J]. *Industrial Water Treatment*, 20(4): 27-29 (in Chinese with English abstract).

Chen Tianhu, Xu Xiaochun and Yue Shucang. 2004. Nanometer Mineralogy

- and Geochemistry of Palygorskite Clays in the Border of Jiangsu and Anhui Provinces [M]. Beijing: Science Press, 160~162 (in Chinese).
- Danh N T, Karin B and Teresa J B. 2005. Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron [J]. *Chemosphere*, 59: 343~353.
- Deng Cong, Deng Chunling, Yang Yuxi, et al. 2003. The technology on removal of phosphorus from the waste water [J]. *Yunnan Environmental Science*, 22(1): 52~55 (in Chinese with English abstract).
- Dixon J B and Weed S B. 1989. *Minerals in Soil Environments* [M]. Soil Science Society of America Book Series.
- Donald L S. 2003. *Environmental Soil Chemistry* [M]. Academic Press, 148~149.
- Garcia A S, Alvarez A A and Junenez O B. 1999. Sorption of heavy metals from industrial wastewater by low cost mineral silicates (palygorskite) [J]. *Clay Mineral*, 34(3): 469~478.
- Gan Fangqun, Zhou Jianmin, Wang Huoyan, et al. 2007. Adsorption of phosphorus on clay minerals and its application in water decontamination [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 26(s1): 447~453 (in Chinese with English abstract).
- Industry Water Affairs Center of Beijing Polytechnic University and Second Editing Cubicle of China Standard Press. 2003. *Water Affairs Management Rules, Standards and Criteria* [M]. Beijing: China Standard Press, 12~14 (in Chinese).
- Jia Xiaoyan. 2003. Advance in technology of phosphorus removal for wastewater [J]. *Chongqing Environmental Science*, 25(12): 191~192 (in Chinese with English abstract).
- Li Huijie and Zheng Zili. 2002. Research on the adsorption behavior of palygorskite clay [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (5): 24~27 (in Chinese with English abstract).
- Li Yanzhong, Liu Changjun, Luan Zhaokun, et al. 2006. Phosphate removal from aqueous solutions using activated red mud [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 26(11): 1775~1779 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yun, Dong Yuanhua and Ma Yijie. 2007. Acid activation mechanism of palygorskite clay and its related factors [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(4): 351~358 (in Chinese with English abstract).
- Soil Science Society of China. 2002. *Analytical Methods of Soil and Agro-Chemistry* [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 166~168 (in Chinese).
- Tang Y K, Tong Z F, Wei G T, et al. 2006. Removal of phosphate from aqueous solution with modified bentonite [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 6(2): 197~200.
- Wang Fang, Lou Jinsheng, Han Qingchang, et al. 2006. Recent advances in removing phosphorus from wastewater by adsorbents [J]. *China Science and Technology Information*, (2): 39~40 (in Chinese with English abstract).
- Wang Lianjun, Huang Zhonghua, Sun Xiuyun, et al. 1998. Treating dyeing wastewater with modified adsorbent of attapulgite [J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 22(3): 240~243 (in Chinese with English abstract).
- Ye H P, Chen F Z, Sheng Y Q, et al. 2006. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites [J]. *Separation and Purification Technology*, 50(3): 283~290.
- Yuan Donghai, Zhang Mengqun, Gao Shixiang, et al. 2005. The abilities and mechanisms of adsorption phosphorus in some clay minerals and soil [J]. *Environmental Chemistry*, 24(1): 7~11 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Gangya and Zhang Xiaonian. 1991. The application of chemical kinetics to the ion exchange reactions in soil [J]. *Advances of Soil Science*, 19(3): 1~9 56 (in Chinese).
- Zhang Guosheng, Fan Wenyuan, Mei Wanfang, et al. 1992. The research on how to use attapulgite water-treatment-agent to deal with the wastewater of painting & dyeing [J]. *Journal of Hefei University of Technology (Natural Science Edition)*, 15(1): 86~91 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Sheng, Liu Jinghong, Zhang Quanning, et al. 2005. Distribution features of nitrogen and phosphorus in incipient three gorges reservoir [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 19(4): 123~126 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Huaidong and Peng Wenqi. 2005. *Water Pollution and Water Environment Remediation* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 35~37 (in Chinese).

附中中文参考文献

- 陈天虎. 2000. 改性凹凸棒石粘土吸附性能对比实验研究 [J]. *工业水处理*, 20(4): 27~29.
- 陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 2004. 苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 160~162.
- 邓聪, 邓春玲, 杨育喜, 等. 2003. 污水除磷技术 [J]. *云南环境科学*, 22(1): 52~55.
- 干方群, 周健民, 王火焰, 等. 2007. 粘土矿物对磷的吸附性能及其在水体净化中的应用 [J]. *农业环境科学学报*, 26(s1): 447~453.
- 北京工业大学工业水务中心. 2003. *水务管理法规标准规范全书* [M]. 北京: 中国标准出版社, 12~14.
- 贾晓燕. 2003. 废水除磷技术的研究进展 [J]. *重庆环境科学*, 25(12): 191~192.
- 李虎杰, 郑自立. 2002. 坡缕石粘土的吸附性能研究 [J]. *矿产综合利用*, (5): 24~27.
- 李燕中, 刘昌俊, 栾兆坤, 等. 2006. 活化赤泥吸附除磷及其机理的研究 [J]. *环境科学学报*, 26(11): 1775~1779.
- 刘云, 董元华, 马毅杰. 2007. 坡缕石粘土的酸化机理及其影响因素 [J]. *岩石矿物学杂志*, 26(4): 351~358.
- 中国土壤学会. 2002. *土壤农业化学分析方法* [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 166~168.
- 王芳, 姜金生, 韩庆昌, 等. 2006. 吸附法除磷技术研究现状 [J]. *中国科技信息*, (2): 39~40.
- 王连军, 黄中华, 孙秀云, 等. 1998. 凹凸棒土处理染化废水研究 [J]. *南京理工大学学报*, 22(3): 240~243.
- 袁东海, 张孟群, 高士祥, 等. 2005. 几种粘土矿物和粘粒土壤吸附净化磷素的性能和机理 [J]. *环境化学*, 24(1): 7~11.
- 章钢娅, 张效年. 1991. 化学动力学在土壤离子交换反应中的应用 [J]. *土壤学进展*, 19(3): 1~9, 56.
- 张国生, 范文元, 梅万芳, 等. 1992. 凹凸棒石型净水剂处理印染废水的研究 [J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 15(1): 86~91.
- 张晟, 刘景红, 张全宁, 等. 2005. 三峡水库成库初期氮、磷分布特征 [J]. *水土保持学报*, 19(4): 123~126.
- 周怀东, 彭文启. 2005. *水污染与水环境修复* [M]. 北京: 化学工业出版社, 35~37.