

徐卓锐, 陈超荣, 田高峰, 等. 镧镁改性海泡石微球对黑臭水体中磷的吸附性能评价[J]. 净水技术, 2024, 43(2): 152-161, 197.

XU Z Y, CHEN C R, TIAN G F, et al. Performance evaluation of La/Mg modified sepiolite microspheres for adsorption of phosphorus in black-odorous water body[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(2): 152-161, 197.

镧镁改性海泡石微球对黑臭水体中磷的吸附性能评价

徐卓锐, 陈超荣, 田高峰, 杨博文, 葛飞*

(湘潭大学环境与资源学院, 湖南湘潭 411100)

摘要 磷是黑臭水体形成过程中的关键影响因素之一, 如何绿色高效控磷是实现黑臭水体治理的重要途径。研究以我国储量丰富的天然海泡石为原料, 通过共沉淀-悬浮液滴法制得镧镁改性海泡石凝胶微球(La/Mg-SEPM)。考察了纤维素(MCC)、海藻酸钠(SA)、镧镁改性海泡石(La/Mg-SEP)在La/Mg-SEPM中的质量配比、La/Mg-SEPM的投加量、水样pH、环境温度和吸附时间对磷吸附过程的影响, 并结合表征分析探究了La/Mg-SEPM对黑臭水体中总磷的吸附机制。结果表明, 当MCC、SA、La/Mg-SEP的质量配比为2:2:1, La/Mg-SEPM投加量为1.0 g/L时, La/Mg-SEPM对总磷的最大吸附量达21.03 mg/g, 约为天然海泡石的11倍, 在水样pH值为5~9、环境温度为5~25℃均表现出良好的磷吸附性能; La/Mg-SEPM具有较好的沉降性能, 循环使用4次后仍能在水样中总磷质量浓度降至0.2 mg/L以下。经La/Mg-SEPM处理后的实际轻度 and 重度黑臭水样中总磷均能达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)地表水Ⅲ类水质总磷的标准限值。La/Mg-SEPM对磷的吸附主要为化学吸附控制的单层吸附过程, 磷吸附机制主要涉及配体交换与表面沉淀。

关键词 镧镁改性海泡石 凝胶微球 黑臭水体 总磷 吸附

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)02-0152-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.02.019

Performance Evaluation of La/Mg Modified Sepiolite Microspheres for Adsorption of Phosphorus in Black-Odorously Water Body

XU Zhuorui, CHEN Chaorong, TIAN Gaofeng, YANG Bowen, GE Fei*

(College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411100, China)

Abstract Phosphorus is one of the key factors for black-odorous water body formation. Therefore, it is crucial to control the phosphorus of black-odorous water body in an environmentally friendly and efficient way. In this study, La/Mg modified sepiolite gel microspheres (La/Mg-SEPM) were prepared from the vast reserves of natural sepiolite at home by coprecipitation-suspension droplet method. The effects of various factors including the mass ratio of cellulose (MCC), sodium alginate (SA), La/Mg modified sepiolite (La/Mg-SEP) in the La/Mg-SEPM, La/Mg-SEPM dosage, pH of the water sample, ambient temperature, and adsorption time on the adsorption process of phosphorus were investigated, and the adsorption mechanism of phosphorus by La/Mg-SEPM from black-odorous water body was also analyzed based on the results of characterization. The results showed that La/Mg-SEPM exhibit the maximum phosphorus adsorption capacity of 21.03 mg/g when the mass ratio of MCC, SA, and La/Mg-SEP in La/Mg-SEPM was 2:2:1 as well as the dosage of La/Mg-SEPM was 1.0 g/L, which was around 11 times higher than that of natural sepiolite. Moreover, La/Mg-SEPM exhibited a good adsorption performance for phosphorus within the pH values range of 5~9 and ambient temperature of 5~25℃, and exhibited good settling property. After 4 cycles, the TP concentration in the water sample can still be reduced to below 0.2 mg/L by La/Mg-SEPM. The TP concentration in the actual mild and severe black-odorous water body after the treatment by La/Mg-SEPM was reached the limit of the surface water class Ⅲ water quality standard in *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838—2002) for TP. In addition, the adsorption process of phosphorus was mainly controlled by chemical adsorption and monolayer

[收稿日期] 2023-02-27

[基金项目] 湖南省科技厅重点研发计划项目(2018SK2012)

[作者简介] 徐卓锐(1996—), 女, 硕士, 研究方向为水质安全及其保障技术, E-mail: 790430884@qq.com.

[通信作者] 葛飞, 女, 教授, E-mail: gefei@xtu.edu.cn.

adsorption, and ligand exchange and surface precipitation was a primary mechanism for phosphorus adsorption on La/Mg-SEPM.

Keywords La/Mg modified sepiolite gel microsphere black-odorous water body TP adsorption

黑臭水体是指呈现出令人不悦颜色、散发出令人不适气味水体的统称,严重影响人居环境并危害居民身心健康。新时期我国水环境治理等相关工作提出,全国县级城市建成区到 2025 年要基本消除黑臭水体。磷是黑臭水体中的重要污染物,也是导致水体黑臭的关键影响因素之一^[1-2]。当水体中磷过量时,容易引发藻类暴发性繁殖等次生问题,使水体溶解氧浓度降低^[3-4],进而导致水体发生黑臭现象。因此,如何实现绿色高效控磷,是当前我国黑臭水体治理亟待解决的问题。

在众多除磷方法中,吸附法因具有绿色环保、经济高效等优点,是当前最具应用前景的除磷方法之一。近些年来,利用天然矿物合成高效除磷材料的研究主要有蒙脱土^[5]、凹凸棒^[6]、沸石^[7]、海泡石^[8]等。其中,海泡石是一种束状或纤维状的含水富镁硅酸盐黏土矿物,在我国储量极为丰富,其化学结构式为 $Mg_8O_{30}Si_{12}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ ^[9],具有比表面积大、表面官能团丰富、价格低廉等优势,是一种理想的吸附材料^[10-11]。但天然海泡石对磷的吸附容量偏低,且与磷的特异性结合能力不强,一定程度上限制了海泡石在水体除磷方面的应用。近年来,研究发现利用金属负载改性海泡石是提升其除磷能力的有效方法之一。Xiong 等^[12]研究了金属 Na/La 负载低品位海泡石的除磷性能,发现负载金属 Na/La 可大幅提升低品位海泡石的磷吸附容量。据此可知,金属阳离子改性是提升海泡石除磷能力的有效手段。其中,La 和 Mg 因化学性质稳定且对磷具有较强的选择性,受到了广泛关注。本课题前期研究也发现,低 La/Mg 负载量即可显著提升海泡石的磷吸附容量^[13]。但需要指出的是,若将粉末态吸附材料直接用于水体除磷,则容易随水流失、难以分离回收且沉降性差,这在一定程度上限制了其走向实际应用^[14]。

凝胶微球是一种三维网状结构的高分子材料,较大的比表面积提供了更多的活性位点,发达的孔道结构提供了更多的停留空间^[15]。近年来,基于天然高分子材料制备凝胶微球吸附剂已在污水处理领域得到了广泛应用^[16-17]。纤维素(MCC)和海藻酸钠(SA)是自然环境中普遍存在的天然高分子材料,

具有环境友好、来源广泛以及表面官能团丰富等特点,常被用作凝胶微球的合成原料^[18-23]。然而,由单一 MCC 或 SA 制得的凝胶微球存在机械强度较低以及在水中易溶解等缺点,不利于实际应用。有研究发现利用两种性能互补的天然高分子材料制得的凝胶微球,具有比单一原料制备的凝胶微球更强的机械强度和韧性。例如,李延庆等^[24]将 MCC 与 SA 共混制得的凝胶微球具备较好的结构稳定性,并表现出良好的磷去除性能。

本研究拟采用共沉淀法制备镧镁改性海泡石粉体(La/Mg-SEP),并将其与 MCC-SA 溶液共混得到镧镁改性海泡石微球(La/Mg-SEPM),优化各物料的质量比,通过批量吸附试验考察了 La/Mg-SEPM 投加量、水样 pH、环境温度和吸附时间等因素对磷吸附的影响,评估 La/Mg-SEPM 对实际黑臭水样的除磷效率。并结合吸附动力学、吸附等温线模型以及电镜能谱(SEM-EDS)、傅里叶红外光谱(FTIR)等表征手段研究了 La/Mg-SEPM 对磷的吸附机理,以期促进湘潭海泡石的资源化利用,为黑臭水体及水体富营养化的治理提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验所用天然海泡石粉体材料产自湖南湘潭,海泡石含量为 50%,另含有石英、滑石和方解石等杂质,由 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和其他一些微量元素组成。试剂均为分析纯,实验室用水为超纯水。

1.2 材料制备

La/Mg-SEP 的制备:分别称取 1.000 g 海泡石、0.156 g $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 2.091 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 加至 50 mL 超纯水中,搅拌均匀后,用 1 mol/L NaOH 调节溶液 pH 值至 11.0,持续搅拌 4 h 后抽滤,用超纯水洗涤沉淀物直至冲洗液 pH 为中性,将过滤产物置于 65 °C 烘箱干燥、研磨、过 100 目筛,即得 La/Mg-SEP。

La/Mg-SEPM 的制备:配制 NaOH 质量分数为 7%、尿素质量分数为 12% 的混合溶液,持续搅拌下加入适量的 MCC 和 SA,得到 MCC-SA 复合凝胶,然后加入一定量 La/Mg-SEP,室温下搅拌均匀,通过注

射器将悬浮液滴入含有质量分数为 5% 的 CaCl_2 和 5% HCl 的混合溶液中,固化 17 h,固液分离并用超纯水反复清洗球体表面至中性,冷冻干燥后即得 La/Mg-SEPM。参照上述制备过程不添加 La/Mg-SEP 即制得(MCC-SA)微球(MSM)。

1.3 材料表征

SEM-EDS 观察样品微观形态并对元素组成进行分析;采用 FTIR 进行化学结构分析。

1.4 试验部分

通过批量吸附试验考察 La/Mg-SEPM 中 MCC、SA 和 La/Mg-SEP 的质量比、La/Mg-SEPM 投加量、水样 pH 以及环境温度对 TP 去除的影响。TP 浓度测定采用《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB/T 11893—1989)。试验重复 3 次,并取平均值。

1.4.1 吸附试验

分别配制 5 组模拟水样,使用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值为 7.5。将不同质量配比和不同投加量的 La/Mg-SEPM,投入模拟水样中,在 25 °C 的静置状态下吸附 48 h。随后取一定量样液,对比不同投加量下的 TP 去除率,从而得出 La/Mg-SEPM 的最佳组分质量添加比和投加量。而后探究 La/Mg-SEPM 在水样不同 pH 及环境温度条件下对 TP 的吸附性能。

1.4.2 循环使用试验

将吸附完 TP 的 La/Mg-SEPM 收集,测定溶液中 TP 浓度,并将收集的 La/Mg-SEPM 加至 150 mL 物质的量浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液中,25 °C、105 r/min 振荡 24 h 后,将完成脱附的 La/Mg-SEPM 再次用于 TP 吸附试验,如此循环 4 次。吸附试验条件:La/Mg-SEPM 投加量为 1.0 g/L,初始 pH 值为 7.5,TP 质量浓度为 0.8 mg/L,试验环境温度为 25 °C,转速为 105 r/min,时间为 48 h。

1.5 沉降性能分析

样品的沉降性能通过分光光度法测定浊度获得。分别称取 0.2 g 海泡石、La/Mg-SEP 和 La/Mg-SEPM 置于 500 mL 锥形瓶中,在其中加入 200 mL 超纯水,置于摇床中,25 °C 和 105 r/min 振荡 48 h 后,立即测定溶液的浊度。

1.6 城市黑臭水体水样采集与分析

采集某城市某典型黑臭水体水样 1 和 2,其水质检测结果如表 1 所示。

表 1 某黑臭水体水样水质指标
Tab. 1 Water-Quality Indices of Samples in Black-Odoriferous Water Body

水质指标	黑臭水样 1 (轻度黑臭)	黑臭水样 2 (重度黑臭)
TP/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.88	1.49
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.84	1.39
DO/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.74	2.10
氧化还原电位(ORP)/mV	-48	-89
氨氮/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	14.96	16.89
$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	46	62
pH 值	7.84	7.64
色度/度	23	41

1.7 分析方法

1.7.1 吸附动力学模型

准一级动力学和准二级动力学模型线性表达式如式(1)~式(2)。

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

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

其中: q_t —— t 时刻 TP 的吸附量,mg/g;

q_e ——平衡时刻 TP 的吸附量,mg/g;

k_1 ——准一级动力学模型吸附速率常数, min^{-1} ;

t ——时间,min;

k_2 ——准二级动力学模型吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

1.7.2 吸附等温线模型

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型线性表达式如式(3)~式(4)。

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \lg(C_e/n) \quad (4)$$

其中: C_e ——TP 的平衡质量浓度,mg/L;

q_m ——TP 的最大吸附量,mg/g;

K_L ——Langmuir 吸附平衡常数,L/mg;

K_F ——Freundlich 吸附平衡常数, $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$;

n ——非均值系数。

1.7.3 数据的差异性分析

所有数据以平均值形式表示,包含 3 个平行。使用 SPSS 23.0 统计软件处理数据,进行单因素

ANOVA 检验确定组间差异。 $p < 0.05$ 为差异有统计学意义,用小写字母(a、b、c、d、e)表示。

2 结果和讨论

2.1 La/Mg-SEPM 对磷的吸附性能

2.1.1 La/Mg-SEPM 的制备优化及 La/Mg-SEPM 投加量对吸附性能的影响

基于成本优先以及凝胶微球中活性组分 (La/Mg-SEPM) 处于良好分散状态的原则,设置了 5 种不同物料配比,探究 MCC、SA 和 La/Mg-SEP 的添加量对 La/Mg-SEPM 磷吸附性能的影响。如图 1(a) 所示,当 MCC、SA、La/Mg-SEP 在 La/Mg-SEPM 中的质量配比为 2:2:1 时,La/Mg-SEPM 的除磷效果最佳;反应第 24 h 的差异性分析结果[图 1(b)]表明,不同试验组之间表现出显著性差异,造成这种差异的原因可能是 La/Mg-SEP 添加量过高时会发生团聚,不利于其在 MCC-SA 混合凝胶中的分散,并将

堵塞凝胶微球的网格孔隙结构,限制其发挥出最大除磷能力^[25]。因此,La/Mg-SEPM 中 MCC、SA 和 La/Mg-SEP 的最佳质量配比为 2:2:1。

La/Mg-SEPM 投加量对磷吸附过程的影响如图 1(c) 所示,TP 去除量随着 La/Mg-SEPM 投加量的增加而逐渐增加,La/Mg-SEPM 投加量为 1.0 g/L 时,处理后的水样 TP 质量浓度为 0.11 g/L,但 La/Mg-SEPM 投加量从 0.8 g/L 增加至 1.0 g/L,TP 的去除量增加不明显。这是吸附剂用量增加会导致体系中活性位点数量的增加,因而更多的磷可以被吸附去除,但吸附剂过量时体系中磷吸附位点也处于过剩状态,对水样 TP 的去除提升不明显^[26]。此外,对反应第 72 h 的差异性分析结果[图 1(d)]显示,不同试验组之间表现出了显著性差异。考虑到使用成本,后续试验选择 La/Mg-SEPM 投加量为 1.0 g/L。

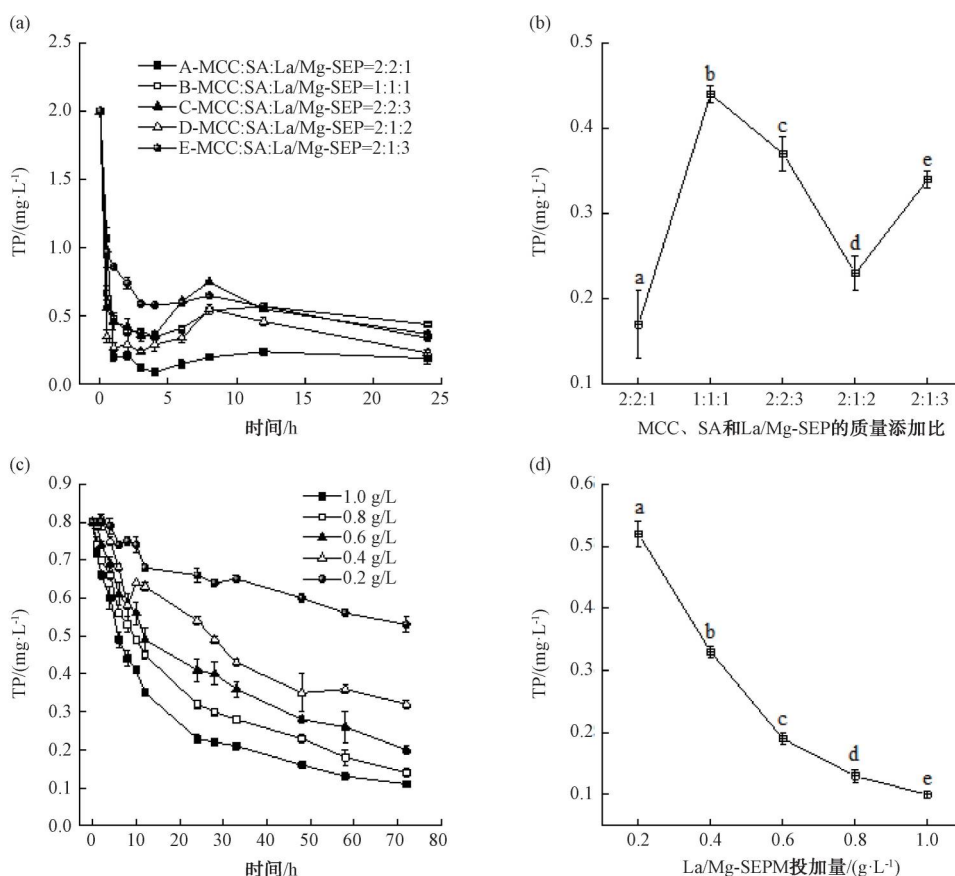


图 1 (a)La/Mg-SEPM 组分质量配比对 TP 去除的影响及(b)反应第 24 h 的差异性分析图;
(c)投加量对 TP 去除的影响及(d)相应的差异性分析图

Fig. 1 (a) Effect of Mass Ratio on TP Removal by La/Mg-SEPM; and (b) Difference Analysis at 24 h of Reaction; (c) Effect of La/Mg-SEPM Dosage on TP Removal; and (d) Corresponding Difference Analysis

2.1.2 水样 pH 和环境温度对 La/Mg-SEPM 吸附性能的影响

pH 和环境温度是影响 La/Mg-SEPM 吸附磷的两个重要因素。由图 2(a)可知, La/Mg-SEPM 可将 pH 值为 5~9 的水样中的 TP 质量浓度控制在 0.2 mg/L 以下, 达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 地表水 III 类水质标准, 表明 La/Mg-SEPM 具备较宽的 pH 适用范围。图 2(b)显示, 随着温度的升高 La/Mg-SEPM 对 TP 的去除率逐渐上

升后下降, 当环境温度为 10 °C 时, 去除效率达到最大, 处理后水样 TP 质量浓度降至 0.15 mg/L, 达到地表水 III 类水质标准 (GB 3838—2002)。当环境温度继续升高时, La/Mg-SEPM 对 TP 的去除率开始下降, 这可能是由于: (1) 温度升高, 能够促进磷酸盐向吸附剂表面的扩散过程, 进而提高除磷效率; (2) 当温度过高时, 吸附在 La/Mg-SEPM 表面的磷酸根可能会发生脱附, 从而导致 TP 去除率下降^[26]。

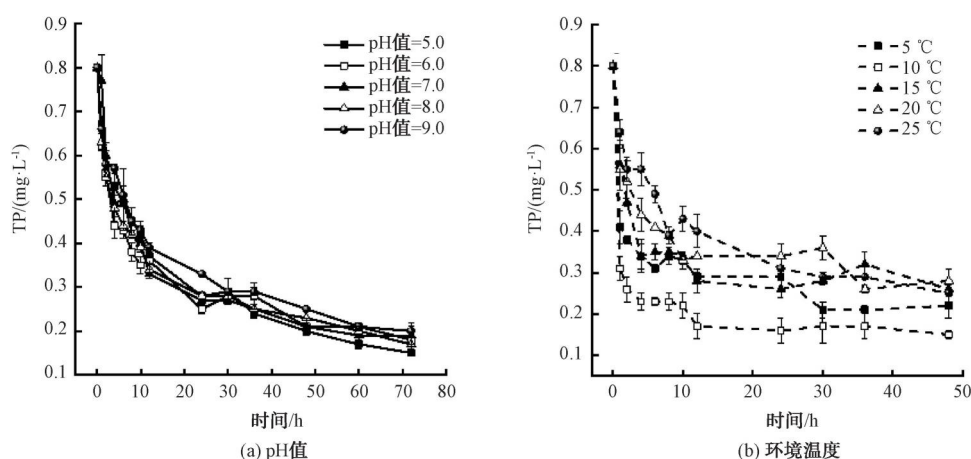


图 2 La/Mg-SEPM 吸附 TP 的影响

Fig. 2 Effect of La/Mg-SEPM on Adsorption of TP

2.1.3 吸附动力学

图 3 为 La/Mg-SEPM 和海泡石对 TP 的吸附动力学曲线, 由图 3 可知, 海泡石对 TP 的吸附容量显著低于 La/Mg-SEPM。在 0~72 h 内, La/Mg-SEPM 对 TP 的吸附量迅速增加; 在 72~120 h 内, La/Mg-SEPM 的表面吸附位点被大量占据, 吸附接近饱和, 导致吸附速率变缓, 并最终在 120 h 达到吸附平衡。

为了进一步探讨 La/Mg-SEPM 及海泡石对水体中磷的吸附机理, 采用准一级和准二级动力学模型对吸附动力学试验数据进行拟合。拟合结果及相关参数如表 2 所示, 准一级和准二级动力学模型均能很好地描述 La/Mg-SEPM 对磷的吸附过程, 其中准二级动力学模型计算得到的平均吸附量 q_e 与试验结果更为接近, 其理论吸附量为 21.028 mg/g, 说明 La/Mg-SEPM 对 TP 的吸附主要受化学吸附机理控制^[27-28]; 海泡石对 TP 的理论吸附量为 1.910 mg/g, 相较于海泡石, La/Mg-SEPM 对 TP 的理论吸附量提升至 11 倍。不同材

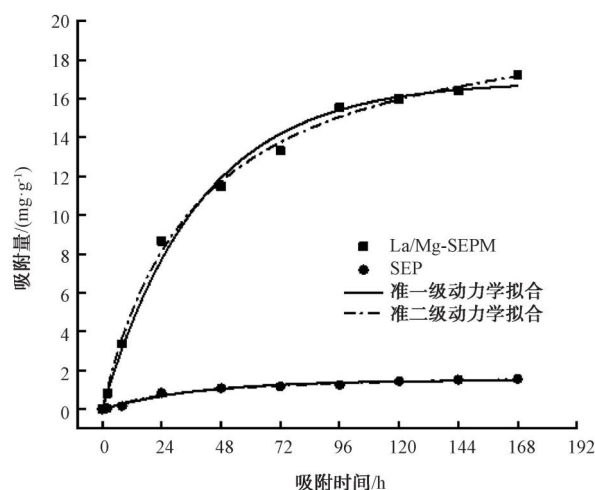


图 3 La/Mg-SEPM 和 SEP 对 TP 的吸附动力学曲线

Fig. 3 Kinetics Curves of La/Mg-SEPM and SEP on TP Adsorption

料对磷的吸附性能比较如表 3 所示, 通过对比最大吸附容量、吸附速率及投加量, La/Mg-SEPM 在颗粒态除磷材料中具有一定优势。

表2 La/Mg-SEPM 和海泡石吸附 TP 的动力学模型拟合参数
Tab. 2 Kinetic Fitting Model Parameters of La/Mg-SEPM and SEP on TP Adsorption

样品	准一级动力学			准二级动力学		
	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}]$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
La/Mg-SEPM	0.025	16.906	0.993	0.001	21.028	0.997
海泡石	0.025	1.517	0.977	0.013	1.910	0.981

表3 不同材料的吸附性能比较
Tab. 3 Comparison of Adsorption Performance of Different Materials

吸附材料	形态	投加量/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	最大吸附量/ $(\text{mg P}\cdot\text{g}^{-1})$	吸附速率/ $[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}]$	参考文献
La-ATP/SA	球	3.3	24.57	0.013	[29]
ABA	颗粒	10	7.27	0.12	[30]
Ce- AlS_{12} -SA ₁	球	1.5	18.17	0.000 23	[14]
La/Mg-SEPM	球	1	21.03	0.001	本研究

注:La-ATP/SA 表示镧交联凹凸棒石/SA 水凝胶,ABA 表示铝基吸附材料,Ce- AlS_{12} -SA₁ 表示多孔铈修饰铝污泥水凝胶微球。

2.1.4 吸附等温线

La/Mg-SEPM 对 TP 的吸附等温线如图 4 所示,当磷平衡浓度较低时,吸附量随着 TP 浓度的增加而快速增加,而后吸附量的增速变缓,并逐渐趋向饱和。

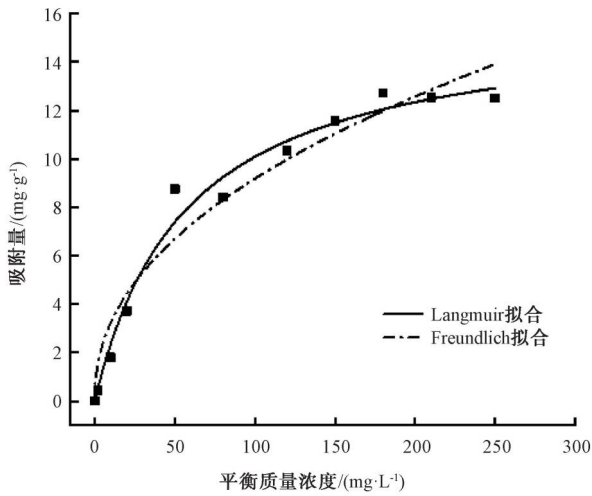


图4 La/Mg-SEPM 对 TP 的吸附等温线

Fig. 4 Isotherm Curves of La/Mg-SEPM on TP Adsorption

表4 La/Mg-SEPM 对 TP 的吸附等温拟合结果
Tab. 4 Isotherm Fitting Parameters of La/Mg-SEPM on TP Adsorption

样品	Langmuir			Freundlich		
	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
La/Mg-SEPM	0.017	15.890	0.978	1.137	0.453	0.952

2.1.6 La/Mg-SEPM 的沉降性能

研究对比了 SEP、La/Mg-SEP 和 La/Mg-SEPM 的沉降性能,结果如图 6 所示。开始沉降的瞬间,海

泡石、La/Mg-SEP 和 La/Mg-SEPM 在水溶液中的浑浊度分别为 348、274 NTU 和 3 NTU,表明海泡石、La/Mg-SEP 均造成了水样较高的浑浊度,而 La/Mg-

2.1.5 La/Mg-SEPM 的循环使用性能

采用了 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对试验数据进行拟合。由表 4 可知,Langmuir 等温吸附模型拟合结果的 R^2 要高于 Freundlich 等温吸附模型,且 Langmuir 等温吸附模型的最大吸附容量也更加接近实际试验数据,说明 La/Mg-SEPM 对磷的吸附过程为单层吸附。为了进一步考察 La/Mg-SEPM 的循环使用性能,进行了循环试验。由图 5 可知,经过 4 次循环使用后,La/Mg-SEPM 仍可将水样中 TP 质量浓度降至 0.2 mg/L 以下,达到地表水 III 类水质标准 (GB 3838—2002) 中对 TP 的限定值。循环使用过程中 La/Mg-SEPM 对磷的去除效率始终稳定在 75% 左右,没有明显的下降,表明 La/Mg-SEPM 具备较好的循环使用性能,其原因在于 MCC-SA 凝胶基质构建的三维网状结构实现了对 La/Mg-SEP 的有效固定,使其不易随水流失,从而实现对水体中磷的高效稳定去除。

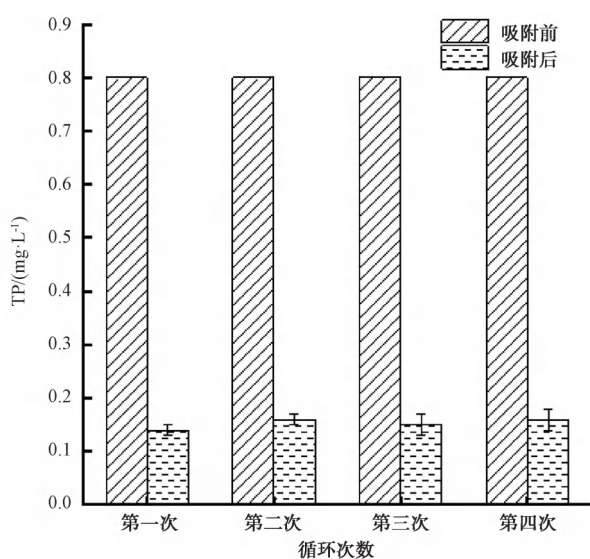


图5 La/Mg-SEPM 吸附 TP 的循环使用性能

Fig. 5 Recycling Performance of La/Mg-SEPM for TP Adsorption

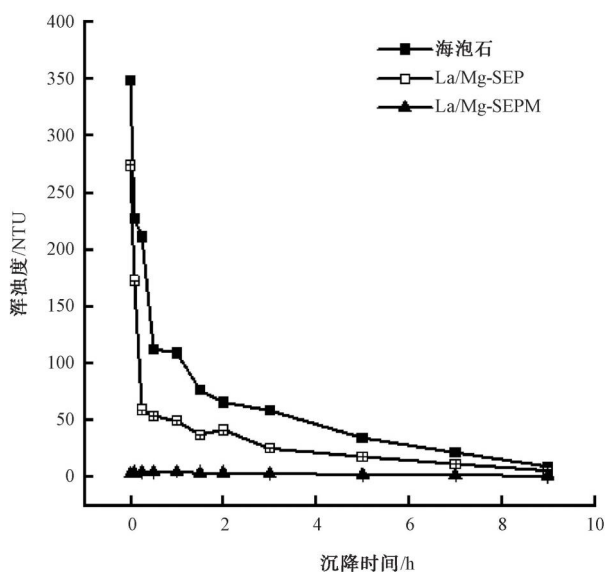


图6 海泡石、La/Mg-SEP 和 La/Mg-SEPM 的沉降曲线

Fig. 6 Settling Curves of Sepiolite, La/Mg-SEP and La/Mg-SEPM

SEPM 基本不会产生水样浑浊度。当沉降时间为 9 h 时,海泡石、La/Mg-SEP 和 La/Mg-SEPM 在水溶液中的浑浊度分别为 21、11 NTU 和 1 NTU,此时沉降过程基本结束。通过对比海泡石、La/Mg-SEP 和 La/Mg-SEPM 的沉降性能,海泡石和 La/Mg-SEP 造成水溶液中浑浊度增加的原因在于粉体材料易随水流流失,而将 La/Mg-SEP 凝胶化制备得到 La/Mg-

SEPM,实现了对 La/Mg-SEP 的固定化,有效克服了粉体材料沉降性差、易随水体流失的缺点,有利于吸附材料的回收利用。

2.1.7 对实际黑臭水体的除磷效果评价

La/Mg-SEPM 对实际轻度黑臭水样中磷酸盐和 TP 的吸附效果如图 7(a) 和图 7(b) 所示,经 La/Mg-SEPM 处理后,实际轻度黑臭水样中 TP 和磷酸盐质量浓度分别为 0.20 mg/L 和 0.18 mg/L。对实际重度黑臭水样中磷酸盐和 TP 的吸附效果如图 7(c) 和图 7(d) 所示,试验结果表明,经 La/Mg-SEPM 处理后的 TP 和磷酸盐质量浓度分别为 0.14 mg/L 和 0.11 mg/L。轻度与重度黑臭水样中 TP 浓度均达到地表水Ⅲ类水质标准(GB 3838—2002)。

2.2 La/Mg-SEPM 的磷吸附机理

2.2.1 SEM-EDS

图 8 为 MSM 和吸附磷前后 La/Mg-SEPM 的 SEM-EDS 图。MSM 呈现出平滑的片层状结构,吸附前的 La/Mg-SEPM 呈现出网络多孔结构,且表面粗糙,这是添加了 La/Mg-SEP 造成的,吸附磷后 La/Mg-SEPM 表面存在堆积现象,这可能是由于磷与 La/Mg 络合沉淀所致,且吸附前后材料结构无明显变化,说明 La/Mg-SEPM 具有良好的结构稳定性^[25]。通过 EDS 能谱结果进一步验证了 La/Mg-SEPM 表面磷的存在。

2.2.2 FTIR

为了探究 La/Mg-SEPM 的除磷机理,采用 FTIR 测试了 MSM 及吸附磷前后的 La/Mg-SEPM。测试结果如图 9 所示,MSM 的 FTIR 图谱,在 $1\ 631\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 429\ \text{cm}^{-1}$ 的峰为 SA 中 C=O 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动^[31]。 $1\ 061\ \text{cm}^{-1}$ 为 MCC 的 C-O 伸缩振动。吸附磷前的 La/Mg-SEPM FTIR 图谱,在 $1\ 426$ 、 $1\ 026\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了新的特征峰,其中 $1\ 426$ 、 $1\ 026\ \text{cm}^{-1}$ 为 SA 及 MCC 的特征峰偏移, $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$ 为海泡石八面体层中 Mg-OH 的羟基伸缩振动吸收峰^[32],表明 MSM 与 La/Mg-SEP 成功结合在一起。吸附磷后 La/Mg-SEPM FTIR 图谱,在 $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$ 处的 O-H 吸收峰减弱,且在 $876\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了新的 P-O-Mg 的特征吸收峰,这可能是由于 La/Mg-SEPM 中的 -OH 与磷酸盐发生了配体交换。同时, $468\ \text{cm}^{-1}$ 处 La-O 吸收峰增强,可能是 La/Mg-SEPM 上的镧与磷酸根发生了化学沉淀吸附所致^[31]。

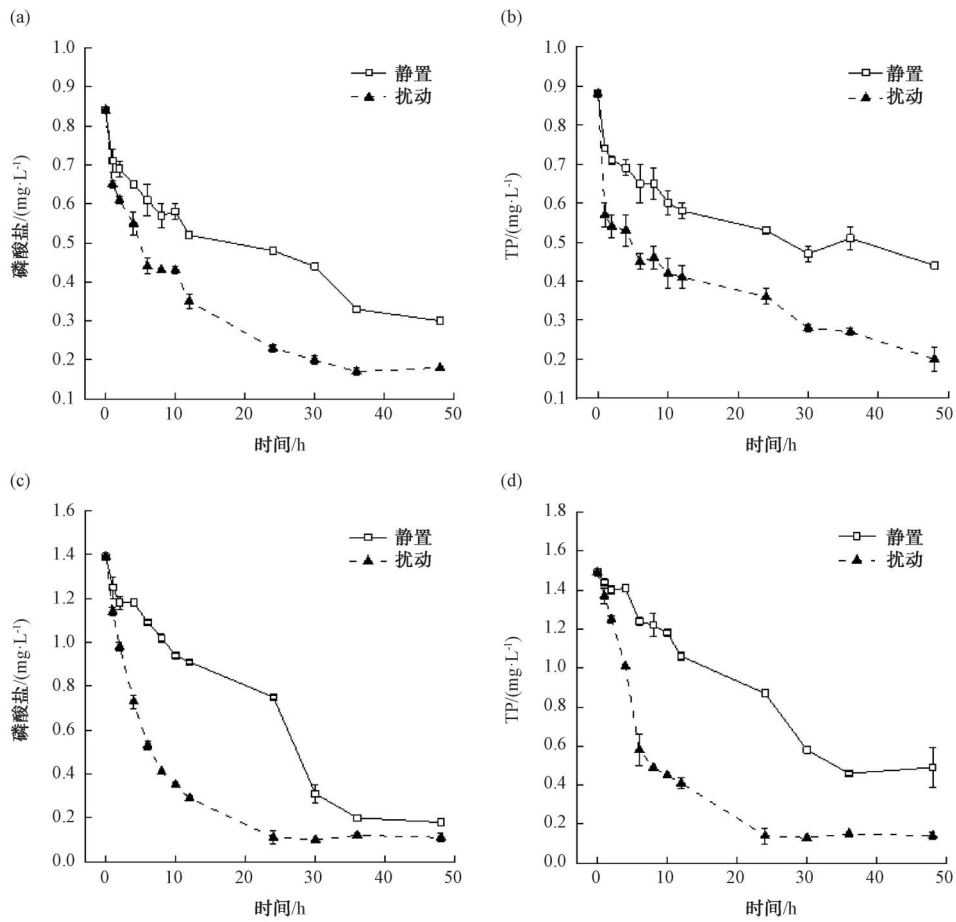


图7 La/Mg-SEPM 对实际黑臭水样中磷酸盐和 TP 的去除效果

Fig. 7 Effect of La/Mg-SEPM on Phosphate and TP Removal in Actual Black-Odorless Water Body Samples

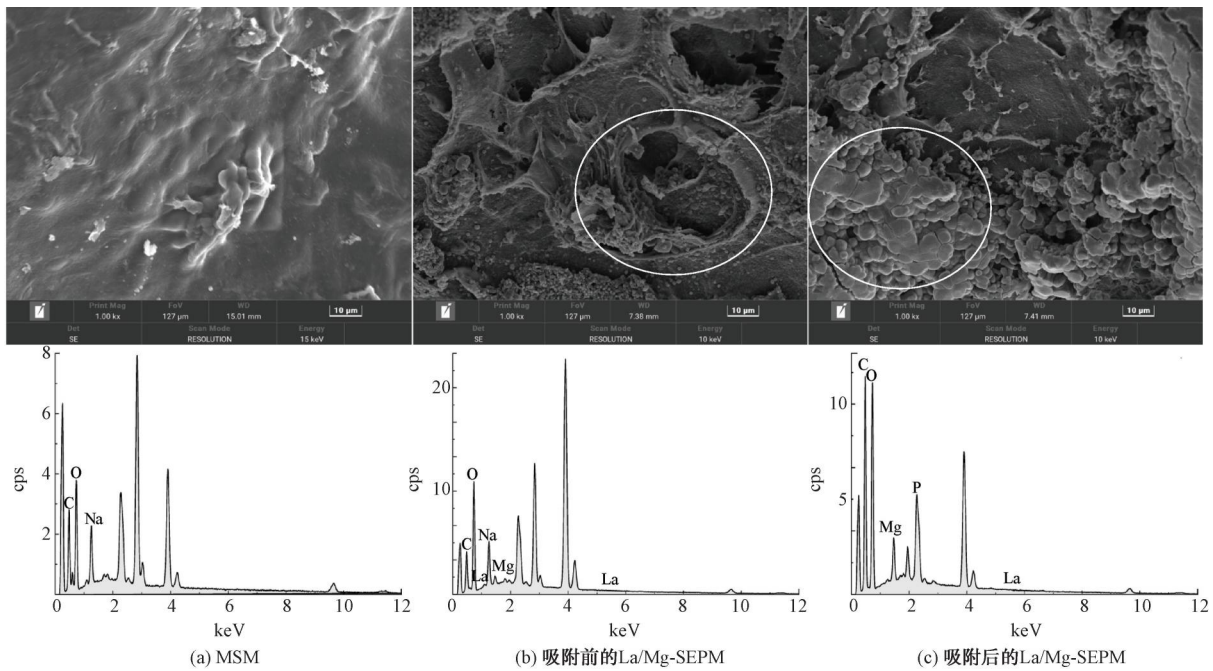


图8 SEM-EDS 图像

Fig. 8 SEM-EDS Images

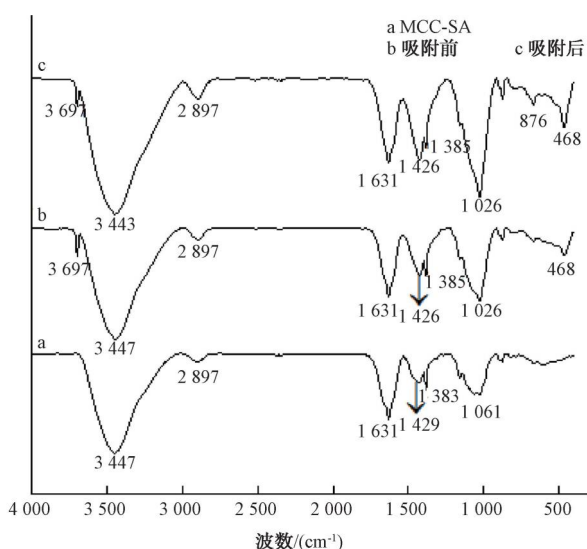


图9 MSM和吸附磷前后La/Mg-SEPM的FTIR图谱

Fig. 9 FTIR Spectra of MSM and La/Mg-SEPM before and after TP Adsorption

2.3 La/Mg-SEPM的技术经济性

在前期研究工作中,以实验室试剂价格对制备La/Mg-SEP所需的SEP、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和NaOH等原料进行了成本核算,得出制备1 kg La/Mg-SEP吸附材料的生产成本约为3.937元^[13]。在此,进一步对本研究中制备La/Mg-SEPM所需的La/Mg-SEP、SA、MCC、NaOH、尿素、 CaCl_2 和HCl等原料进行了成本核算,详情如表5所示。由吸附动力学拟合结果所得出的La/Mg-SEPM最大吸附量可知,用La/Mg-SEPM处理1 t TP质量浓度为1 mg/L的黑臭水体所需吸附剂的制备成本为1.284 2元。

表5 La/Mg-SEPM制备原料成本估算

Tab. 5 Costs Estimation of La/Mg-SEPM Preparation

项目	单价/(元·kg ⁻¹)	消耗量/g	成本/元
La/Mg-SEP	3.937	10	0.039 4
SA	35	20	0.700 0
MCC	6.8	20	0.136 0
NaOH	1.15	91	0.104 6
尿素	1.5	156	0.234 0
CaCl_2	0.98	65	0.063 7
HCl	0.1	65	0.006 5

注:表中化学药品价格参考工业盐价格。

3 结论

(1) 当MCC、SA、La/Mg-SEP在La/Mg-SEPM

中的质量配比为2:2:1,La/Mg-SEPM投加量为1.0 g/L时,La/Mg-SEPM对TP的最大吸附量达21.03 mg/g,较海泡石的最大吸附量提高至11倍。

(2) La/Mg-SEPM在水样pH值为5~9、环境温度为5~25℃时,La/Mg-SEPM能实现对黑臭水体中磷的高效去除,且沉降性能良好,重复使用4次后仍能将水样中TP质量浓度控制在0.2 mg/L以内,表明具有良好的循环使用稳定性。

(3) La/Mg-SEPM对实际轻度与重度黑臭水样表现出较好的除磷能力,处理后的两类实际黑臭水样TP均可达到地表水Ⅲ类水质标准(GB 3838—2002)限值。

(4) La/Mg-SEPM对磷的吸附主要为化学吸附控制的单层吸附过程,磷吸附机制主要包括配体交换和表面沉淀。

参考文献

- [1] 刘辉. 黑臭水体形成的关键水质条件及机制初步分析[D]. 湘潭:湘潭大学,2021.
LIU H. The key water quality conditions and preliminary mechanism analysis for the formation of black and odorous water body[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2021.
- [2] 付瑜玲. 改性水滑石对黑臭水体中磷的吸附与缓释特征研究[D]. 重庆:重庆交通大学,2020.
FU Y L. Study of phosphorus adsorption from malodorous black water and slow-releasing characteristic from modified hydrotalcite materials[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2020.
- [3] WANG H J, WANG H Z. Mitigation of lake eutrophication: Loosen nitrogen control and focus on phosphorus abatement[J]. Progress in Natural Science, 2009, 19(10): 1445-1451.
- [4] JENNY J P, NORMANDEAU A, FRANCUS P, et al. Urban point sources of nutrients were the leading cause for the historical spread of hypoxia across European lakes[J]. Environmental Sciences, 2016, 113(45): 12655-12660.
- [5] TIAN S, JIANG P, NING P, et al. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151(1): 141-148.
- [6] XU C L, FENG Y L, LI H R, et al. Adsorption and immobilization of phosphorus from eutrophic seawater and sediment using attapulgite-Behavior and mechanism[J]. Chemosphere, 2023, 313: 137390. DOI: 10.1016/j.chemosphere,2022.137390.
- [7] ZHAO J, LI A M, WANG H. Study on the feasibility and stability of drinking water treatment sludge (DWTS)@zeolite to

- remove phosphorus from constructed wetlands [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108713. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108713.
- [8] 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. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110817.
- [9] HAMID Y, TANG L, HUSSAIN B, et al. Sepiolite clay: A review of its applications to immobilize toxic metals in contaminated soils and its implications in soil-plant system [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23: 101598. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101598.
- [10] 代娟, 刘洋, 熊佰炼, 等. 复合改性海泡石同步处理废水中的氮磷 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(5): 1732-1738. DAI J, LIU Y, XIONG B L, et al. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus in wastewater by composite modified sepiolite [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(5): 1732-1738.
- [11] 彭昕. 碱刻蚀海泡石的制备及其吸附 Cd(II) 的性能 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2020. PENG X. Alkaline etched sepiolite preparation and its adsorption of Cd(II) [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2020.
- [12] XIONG S F, MA L F, JIANG L, et al. Low-grade sepiolite with low loading of Na/La salts for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858: 150127. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.160127.
- [13] 朱嘉浩, 刘辉, 杨奕焯, 等. 铜镁改性海泡石对黑臭水体中磷的吸附机理 [J]. *净水技术*, 2023, 42(2): 132-139. ZHU J H, LIU H, YANG Y X, et al. Adsorption mechanism of modified sepiolite loaded with La/Mg hydroxides for phosphate removal in black and odorous water body [J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(2): 132-139.
- [14] CHEN A X, LÜ L X, HU R R, et al. Achieving win-win outcomes with cerium-loaded porous aluminum sludge hydrogel microspheres for enhanced phosphate removal [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 867: 161530. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.161530.
- [15] LI H P, ZHAO Y T, XIAO Z J, et al. Analysis on approximate site energy distribution and adsorption behaviors, unveils reasons for highly efficient phosphorus removal by a novel sludge-based magnetic gel bead [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130028. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130028.
- [16] HOLKAR C R, JADHAV A J, PINJARI D V, et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182: 351-366. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
- [17] 李建龙. 纤维素纳米晶/二氧化锰多孔微球的制备及其在水处理领域的研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021. LI J L. Preparation of cellulose nanocrystalline/manganese dioxide porous microspheres and their application in water treatment [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2021.
- [18] WANG F D, LI J, SU Y, et al. Adsorption and recycling of Cd(II) from wastewater using straw cellulose hydrogel beads [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 80: 361-369. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.08.015.
- [19] 曾建, 李昱, 李锦荣, 等. 蔗渣纤维素/羧甲基纤维素钠复合水凝胶的制备与性能研究 [J]. *纤维素科学与技术*, 2019, 27(4): 40-45. ZENG J, LI Y, LI J R, et al. Preparation and properties of bagasse cellulose/cmc composite hydrogels [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2019, 27(4): 40-45.
- [20] 王爽, 许国根, 贾瑛, 等. 海藻酸钠凝胶球处理有机废水的研究进展 [J]. *应用化工*, 2018, 47(12): 2715-2718, 2723. WANG S, XU G Y, JIA Y, et al. Research progress of sodium alginate gel spheres for organic wastewater treatment [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(12): 2715-2718, 2723.
- [21] ZHANG M K, ZHANG X H, HAN G Z. Magnetic alginate/PVA hydrogel microspheres with selective adsorption performance for aromatic compounds [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 278: 119547. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119547.
- [22] MA H Z, ZHAO J L, LIU Y, et al. Controlled delivery of aspirin from nanocellulose-sodium alginate interpenetrating network hydrogels [J]. *Industrial Corps and Products*, 2023, 192: 116081. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.116081.
- [23] DO X H, LEE B K. Removal of Pb²⁺ using a biochar-alginate capsule in aqueous solution and capsule regeneration [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 131: 375-382. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.09.045.
- [24] 李延庆, 刘志明, 程小凯, 等. 海藻酸钠/纤维素复合微球的制备及性能表征 [J]. *林产化学与工业*, 2019, 39(2): 67-72. LI Y Q, LIU Z M, CHENG X K, et al. Preparation and performance characterization of sodium alginate/cellulose composite microspheres [J]. *College of Material Science and Engineering*, 2019, 39(2): 67-72.
- [25] 李仕友, 胡俊毅, 贺俊钦, 等. MXene/SA 凝胶微球的制备及对 U(VI) 的吸附性能 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(10): 4868-4878. LI S Y, HU J Y, HE J Q, et al. Preparation of MXene/SA gel microspheres and its adsorption performance for U(VI) [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(10): 4868-4878.
- [26] 王羽. 铜改性除磷剂的制备及其性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2021.

(下转第 197 页)

- 产运行的影响[J]. 给水排水, 2021, 47(4): 21-27.
- WU J S, SHI L N, JIAO J, et al. Effect of carbon substitution ways on the performance of activated carbon filter in water treatment plant[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2021, 47(4): 21-27.
- [4] 李海泉, 安娜, 张金松. 生物活性炭滤池换炭方式与效能评价[J]. 广东化工, 2014, 41(7): 41-43, 33.
- LI H Q, AN N, ZHANG J S. Research on performance of biological activated carbon filter with different replacement ratios [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 41(7): 41-43, 33.
- [5] 滕颖. 采用不同换炭方式后水厂活性炭滤池的运行性能[J]. 净水技术, 2020, 39(s1): 74-78.
- TENG Y. Operation performance of activated carbon filter in water treatment plant with different carbon exchange methods [J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(s1): 74-78.
- [6] 姜应和, 鄢恒珍, 刘剑华. 滤池反冲洗技术评析[J]. 中国农村水利水电, 2020(10): 31-33.
- JIANG Y H, YAN H Z, LIU J H. Discussion and analysis of backwashing technique for filter pool[J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2020(10): 31-33.
- [7] CRITTENDEN J C, REDDY P S, ARORA H. et al. Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests [J]. *American Water Works Association*, 1991, 83(1): 77-87.
- [8] KIM W H, NISHIJIMA W, SHOTO E, et al. Competitive removal of dissolved organic carbon by adsorption and biodegradation on biological activated carbon[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35(7): 147-153.
- [9] 于鑫, 张晓健, 王占生. 饮用水生物处理中生物量的脂磷法测定[J]. 给水排水, 2002, 28(5): 1-5.
- YU X, ZHANG X J, WANG Z S. Biomass examination by lipid-P method for drinking water bio-treatment [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2002, 28(5): 1-5.
- [10] 魏谷, 于鑫, 叶林, 等. 脂磷生物量作为活性生物量指标的研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(9): 1-4.
- WEI G, YU X, YE L, et al. Study on lipid-P as viable biomass indicator[J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23(9): 1-4.
- [11] 乔铁军, 张晓健, 于鑫. 反冲洗对饮用水生物活性滤池生物量的影响[J]. 给水排水, 2002, 28(11): 16-20.
- QIAO T J, ZHANG X J, YU X. Effect of backwashing on biomass in biological active filter of drinking water[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2002, 28(11): 16-20.
- [12] ZHANG X J, WANG Z S, GU X S. Simple combination of biodegradation and carbon adsorption - The mechanism of the biological activated carbon process[J]. *Water Research*, 1991, 25(2): 165-172.

(上接第 161 页)

- WANG Y. Preparation and properties of Lanthanum-modified adsorbents for phosphorus removal [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [27] 张海婷, 张永敏, 王天慧, 等. 镧改性介孔材料对砷、磷的吸附[J]. 环境工程学报, 2019, 13(8): 1791-1799.
- ZHANG H T, ZHANG Y M, WANG T H, et al. Adsorption of phosphorus and arsenic on La-modified mesoporous materials[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(8): 1791-1799.
- [28] 闫兵刚, 胡家玮, 姜晓谦, 等. 载镁生物炭对水体中磷酸盐和植酸的吸附性能及机理分析[J]. 环境工程, 2020, 38(6): 94-101.
- YAN B G, HU J W, JIANG X Q, et al. Adsorption performance and mechanism of phosphate and phytic acid on magnesium-laden biochar in water[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(6): 94-101.
- [29] LIU S, FAN F Q, NI Z K, et al. Sustainable lanthanum-attapulgite/alginate hydrogels with enhanced mechanical strength for selective phosphate scavenging [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 385: 135649. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135649.
- [30] EVERAERT M, BERGMANS J, BROOS K, et al. Granulation and calcination of alum sludge for the development of a phosphorus adsorbent: From lab scale to pilot scale[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 279: 111525. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111525.
- [31] 王波, 唐勇, 杨景龙, 等. 镧-钙双金属凝胶微球对水中低磷含量的去除性能[J]. 水处理技术, 2021, 47(4): 86-90, 105.
- WANG B, TANG Y, YANG J L, et al. Removal performance of low content phosphorus in water by Lanthanum-Calcium bimetallic gel microspheres[J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, 47(4): 86-90, 105.
- [32] 江欣. 改性纤维素小球的制备及其吸附性能研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2018.
- JIANG X. Preparation and adsorption properties of modified cellulose beads [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2018.