

天然膨润土的矿物特性及其磷吸附性能研究^①干方群¹, 杭小帅², 马毅杰³, 张忠良¹, 李俊¹

(1 江苏城市职业学院城市科学系, 南京 210019; 2 环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042;

3 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要: 比较了不同天然膨润土共 7 个样品对不同程度磷污染水体的吸附净化性能, 通过等温吸附实验, 探讨了膨润土对磷的吸附机制。结果发现, 供试膨润土对水体磷均有一定的吸附净化潜力, 但针对不同程度磷污染水体存在一定差异, 且同一属型膨润土的吸附净化能力因矿物组成差异而不同。针对模拟 V 类水 (P 0.4 mg/L) 和劣 V 类水 (P 1.0 mg/L), BN-2 的吸附净化能力最强, BN-6 的吸附净化能力较差, 而其余膨润土对磷的吸附净化能力稍显差异。天然膨润土对磷的吸附等温曲线符合 Freundlich 方程, 说明膨润土对磷的吸附可能属于不均匀介质的多分子层吸附。结果表明, 在针对不同程度磷污染水体时, 需根据膨润土的矿物特性, 使各具特殊性质的不同天然膨润土矿样得到有效的应用。

关键词: 膨润土; 矿物特性; 磷; 吸附净化

中图分类号: P579; X52

膨润土, 又称膨润岩或斑脱岩, 是以蒙脱石为主要成分的黏土岩。蒙脱石的一般结构式为 $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_4\{(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$, 层电荷数较低, 层间为水化的交换性阳离子 (Ca、Mg、Na 等), 阳离子交换量为 80~150 cmol/kg。蒙脱石的颗粒细小, 具有较大的比表面, 约为 $6 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, 且以内表面为主。蒙脱石的晶胞结构是由两层硅氧四面体片中间夹一层铝氧八面体片组成, 具有层间膨胀性, 硅氧四面体中的硅和铝氧八面体中的铝可以被其他低价离子替代, 从而造成蒙脱石晶胞电价不饱和, 使蒙脱石层间带永久性负电荷, 这种负电荷通常由层间具有交换性的水合阳离子来平衡, 因此蒙脱石具有良好的离子交换性和吸附性^[1]。

我国膨润土资源贮量丰富, 总探明储量达 24.6 亿 t 左右, 占世界的 60%, 预测资源量在 80 亿 t 左右, 居世界第一, 在全国各省均有分布^[2-3]。研究表明, 膨润土的经济价值和应用价值源于其主要矿物成分蒙脱石的含量和独特的矿物学特性。我国膨润土资源虽然丰富, 但是矿物蒙脱石含量偏低, 而采选加工方法较简单, 产品质量受到影响, 并且膨润土的开发利用程度很低, 累计开采量不足已探明储量的百分之一, 不同省份矿产区膨润土中蒙脱石含量因成矿地质条件等因素的影响, 其品位也存在较大差异, 影响其应用广

度; 并且我国膨润土开发利用也较晚, 其应用也仅限于初级产品, 因此有必要通过深加工来提高这一重要矿物资源的利用率^[4-5]。

我国的膨润土属型有 4 种类型, 分别为钠基、钙基、镁基和铝 (氢) 基膨润土, 其中以钙基型最为常见。不同属型膨润土的物理化学性质不同, 结构也有所区别, 因此应用领域也不同^[6]。近年来, 国内外有关膨润土在环境领域中的应用研究越来越广泛, 天然和改性膨润土用于水质净化和废水处理已受到相当重视, 如有机悬浮物废水^[7-8]、重金属废水^[9]、垃圾滤液处理^[10]和染料废水脱色^[11-12]等, 在吸附净化磷污染水体方面的研究也有一些^[13-14], 但是仍缺乏系统深入的研究。本文旨在比较不同天然膨润土对磷吸附净化能力的基础上, 探讨与磷吸附能力相关的影响因素, 对膨润土净化磷污染水体的实际应用提供科学依据和途径。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 天然膨润土 供试天然膨润土 7 个样品, 矿物产地和基本理化性质见表 1, 矿物结构和矿物组成分析分别见图 1 和表 2。上述材料于 70℃ 烘干后过 100 目筛备用。

①基金项目: 江苏省高校自然科学研究面上项目 (11KJB610002) 和江苏省高等学校大学生实践创新训练计划项目资助。

作者简介: 干方群 (1984—), 女, 安徽巢湖人, 博士, 讲师, 主要从事水体环境污染与控制研究。E-mail: ganfangqun@gmail.com

表1 不同天然膨润土的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical characters of different kinds of natural bentonite

编号	产地	pH	吸蓝量 (g/100g)	阳离子交换量 (cmol/kg)
BN-1	辽宁黑山	8.42	33.4	62.9
BN-2	辽宁建平	8.16	38.2	89.2
BN-3	新疆夏子街	7.73	24.9	48.3
BN-4	新疆托克逊	7.10	23.0	78.8
BN-5	南京汤山	8.30	24.0	30.0
BN-6	河南信阳	8.07	32.1	109.0
BN-6	河南信阳	8.07	32.1	22.1
BN-6	河南信阳	8.07	32.1	
BN-7	浙江平山	7.55	15.0	

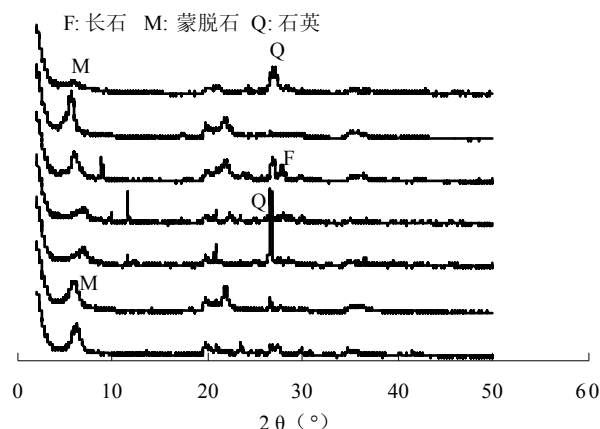


图1 不同膨润土的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of bentonites

表2 不同膨润土的矿物组成

Table 2 Mineral compositions of different bentonites

编号	矿物组成 (%)								
	蒙脱石	钠基蒙脱石	水云母	片沸石	高岭石	石膏	方英石	石英	长石
BN-1	89				4				7
BN-2	85						8	5	2
BN-3		38	10		17	5		28	3
BN-4		24	8	27		22		14	4
BN-5	39		37				5	8	11
BN-6	85			7			7	2	
BN-7	70							26	4

1.2 试验方法

1.2.1 天然膨润土对磷的吸附 模拟V类水和劣V类水总磷质量浓度标准^[15],称取磷酸二氢钾(分析纯)配制P 0.4 mg/L和1.0 mg/L的磷标准溶液。准确称取上述试验材料0.5 g于150 ml三角瓶中,添加50 ml模拟磷污染溶液,重复4次,恒温(200 r/min, 25℃±1℃)震荡1 h,静置23 h,后4 500 r/min离心8 min,过0.22 μm滤膜,钼蓝比色法^[16]测定滤液的磷含量,计算其吸附磷素的数量,绘制磷素吸附曲线。

1.2.2 天然膨润土的磷吸附等温曲线 准确称取上述试验材料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(2.5、5、10、20、50、100、150、200 mg/L),重复3次,恒温(200 r/min, 25℃±1℃)震荡24 h,其余步骤同上,绘制磷素等温吸附曲线。

1.2.3 分析方法 称取上述材料2.0 g置于100 ml高型烧杯中,加入20 ml无二氧化碳的水(水:土:为10:1),用玻璃棒剧烈搅动1~2 min,静置30 min,用

酸度计(ThermoOrion Model 868)测定pH^[16]。吸蓝量和阳离子交换量分别采用亚甲基蓝交换法和氨水-氯化铵法^[6]。X-射线衍射分析使用D/max-rB型XRD仪,Cu靶,40 kV,80 mA,扫描速度为4°/min。

2 结果与讨论

2.1 不同天然膨润土的矿物学特性

天然膨润土矿物组成的XRD结果显示(图1),7种膨润土的主要矿物成分均为蒙脱石,多数伴生石英、长石等硅酸盐矿物。XRD峰形较宽,说明蒙脱石粒度细,晶体结构、晶层结构和晶层不规则。晶片厚度越小,高角度一侧舒缓越严重^[17]。由XRD衍射结果还可看出,不同产地的膨润土晶体厚度略有差异。膨润土属性划分主要是依据蒙脱石可交换阳离子的种类、数量和比例,矿物特征衍射峰 $d(001)$ 在1.2~1.3 nm之间为钠基膨润土, $d(001)$ 在1.4~1.5 nm之间为钙钠基膨润土^[18]。在上述天然膨润土中,BN-3和BN-4为钠基型膨润土,且钠基蒙脱石含量较低,其他均为钙

基型膨润土(表 2)。其中, BN-1 还含有少量高岭石; BN-2、BN-5、BN-6 含有少量方英石; 2 种钠基型膨润土中, BN-3 含有一定量水云母、高岭石和石膏, BN-4 含有一定量水云母、片沸石和石膏。

不同膨润土中伴生有不同的矿物, 且各种不同矿物的含量也存在较大的差异, 这可能与成矿环境有关。蒙脱石是碱性介质条件下形成的不稳定的中间性矿物。碱性介质条件只有在封闭或半封闭的水循环系统中才能得到, 干燥气候条件下的化学风化可以形成这种条件; 干旱半干旱的地球化学环境中蒸发大于降水, 则地表附近水体碱金属、碱土金属离子含量较高, 易使高岭石转化为蒙脱石。对于火山成因的矿床, 普遍存在方石英, 这是火山物质富硅相在沉积蚀变过程中形成的^[18]。

由于天然膨润土大多纯度不高, 杂质含量较多, 对膨润土的物化性能影响较大。而且, 不同产地的膨润土在蒙脱石矿物结构上也存在差异性, 使得膨润土物化性能也存在较大不同。因此, 在评价膨润土在环境领域的应用潜力时, 应区别对待不同矿床、不同矿层或不同局部地球化学环境的矿样, 使各具特殊性质的膨润土矿样得到有效的开发。

2.2 天然膨润土对 V 类水和劣 V 类水的磷吸附净化能力

图 2 示 7 种膨润土吸附净化 V 类水 (P 0.4 mg/L) 和劣 V 类水 (P 1.0 mg/L) 的水体残留磷浓度。由图 2 可知, 不同膨润土对磷的吸附净化能力不同, 且同一属型膨润土的净化能力也因矿物组分不同而存有明显差异。针对 V 类水和劣 V 类水, 均以 BN-2 表现出最高的磷吸附净化能力, BN-6 的磷吸附净化能力最差, 而其他几种膨润土对不同程度磷污染水体的吸附净化能力则表现的稍显差异。

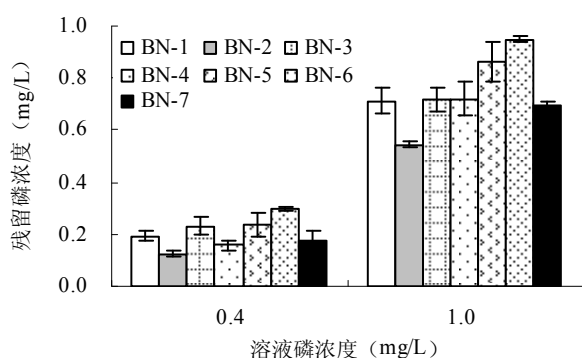


图 2 天然膨润土对不同程度磷污染水体的吸附净化能力

Fig. 2 Phosphate adsorption capabilities of natural bentonites in water under different phosphate concentrations

国内外近年来已开展了不少关于利用膨润土处理废水的研究。袁东海等^[19]研究发现, 蒙脱土投加量为 40 g/L 的条件下, 磷的去除率约为 44.8%; 关晓彤^[20]发现膨润土投加量为 60 g/L 时, 磷的最高去除率可达 85%。在本研究中, 膨润土投加量为 10 g/L 时, BN-2 对 V 类水中磷的去除率达 70%, BN-1、BN-2、BN-4 和 BN-7 的出水磷含量均小于 0.2 mg/L, 达到了我国地表水水域 III 类磷浓度标准^[15]。

2.3 天然膨润土的磷等温吸附曲线

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。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 $q = q_m bC/(1 + bC)$, 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, $1/n$ 用来表征吸附反应的难易程度。

根据磷素等温吸附实验的结果绘制磷素等温吸附曲线 (图 3), 发现不同天然膨润土的磷吸附结果均与 Freundlich 方程拟合效果较好, 可达显著水平 (表 3), 因此可以推断, 膨润土对磷的吸附可能属于不均匀介质的有限多分子层吸附。由图 3 还可知, 不同膨润土的磷吸附曲线类型不同。在磷初始浓度为 200 mg/L 时, 天然膨润土对磷的平衡吸附容量依次为 0.89、0.92、0.95、0.91、2.11、2.35 和 2.42 mg/g, 这与其在 V 类水和劣 V 类水中的磷吸附净化性能趋势明显不同, 说明不同矿物组成的膨润土对不同磷浓度水平水体的吸附净化能力存在明显差异。一般认为 $1/n$ 在 0.1~0.5 范围时, 吸附反应属于易吸附过程, 而 7 种膨润土的吸附参数 $1/n$ 均大于 0.5, 表明天然膨润土与磷的结合力不强, 可能是因为膨润土的主要矿物是蒙脱石, 而蒙脱

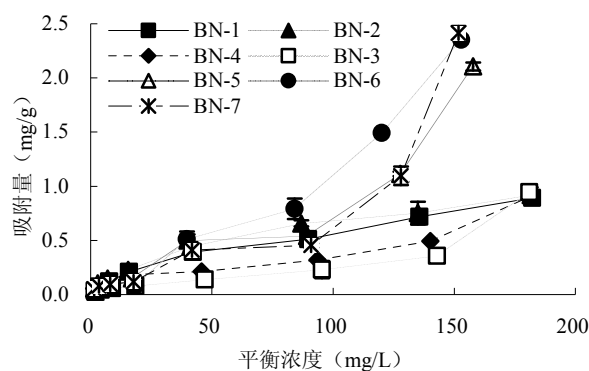


图 3 天然膨润土的磷素等温吸附曲线

Fig. 3 Phosphate adsorption isotherms (25°C) of natural bentonites

表3 天然膨润土磷吸附等温方程的拟合结果

Table 3 Estimated isotherm model parameters for phosphate adsorption on natural bentonites

温度 (25℃)	Freundlich 方程 ($q_e = KC^{1/n}$)		
	K ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{g}$)	$1/n$	R^2
BN-1	0.030	0.658	0.990
BN-2	0.051	0.563	0.995
BN-3	0.019	0.602	0.879
BN-4	0.043	0.500	0.937
BN-5	0.012	0.945	0.968
BN-6	0.010	1.025	0.938
BN-7	0.028	0.731	0.876

石由于同晶替代作用使层间带永久性负电荷，与同样带负电荷的磷酸根离子的结合能力较弱。

由表1、2可以发现，天然膨润土的磷素理论饱和吸附量与蒙脱石的百分含量及阳离子交换量等没有显著的相关关系，说明膨润土对磷素的吸附可能是化学吸附起主要作用。前人的研究也表明，黏土矿物的化学组成对磷素的吸附量影响较大，与其化学组成全钙、水溶性钙、胶体氧化铁和胶体氧化铝关系密切，表现为全钙、水溶性钙、胶体氧化铁和胶体氧化铝含量愈高，其吸附的磷素愈多，磷素吸附能力愈强^[19]。因此，在实际处理磷污染废水时应根据不同天然膨润土的矿物特性、资源有效性以及经济可行性等，充分发挥膨润土矿物资源在环境治理上的应用潜力，并通过改性研制新型、高效、环保的废水治理材料。

3 结语

(1) 7种天然膨润土多属钙基型，其主要矿物成分均为蒙脱石，多数伴生石英、长石等硅酸盐矿物。

(2) 不同天然膨润土对磷污染水体的吸附净化能力不同，针对不同磷浓度污染水平的水体，同一属型膨润土因矿物组成的差异，其对磷的吸附净化能力也表现出很大差异。因此，针对磷污染水体的吸附净化应用，应区别对待不同矿物特性的天然膨润土。

(3) 天然膨润土对磷的等温吸附过程符合Freundlich方程。天然膨润土作为吸附剂对含磷废水虽有一定的处理效果，但仍需进一步改性提高其对磷的吸附性能。

参考文献：

- [1] Dixon JB, Weed SB. Minerals in Soil Environments. 2nd ed. Wisconsin, USA: Soil Science Society of America, 1989
- [2] 莫伟, 马少健, 农魏魏, 廖芳艳. 膨润土资源开发利用现状及

应用研究进展. 中国非金属矿工业导刊, 2007(4): 14-17

- [3] 王新江, 雷建斌. 我国膨润土资源概况及开发利用现状. 中国非金属矿工业导刊, 2010(3): 13-15
- [4] 熊慕慕. 我国膨润土矿资源及发展方向. 洛阳师范学院学报, 2008, 27(3): 183-184
- [5] 黄荣强, 阙绍娟. 我国膨润土资源开发应用现状. 西部资源, 2010 (5): 36-38
- [6] 姜桂兰, 张培萍. 膨润土加工与应用. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [7] Zhu LZ, Zhu RL. Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water. Separation and Purification Technology, 2007, 54: 71-76
- [8] 胡六江, 李益民, 李建法. 有机膨润土负载纳米铁去除2, 4-二氯酚. 硅酸盐学报, 2008, 36(9): 1 220-1 224
- [9] Özcan AS, Özer G, Özcan A. Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161: 499-509
- [10] 郑红, 鲁安怀, 张金, 廖立兵. 富含 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 蒙脱石对垃圾渗滤液中有机的吸附. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 528-532
- [11] Bulut E, Özacar M, Sxengil IA. Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154: 613-622
- [12] Lian LL, Guo LP, Guo CJ. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161: 126-131
- [13] 王趁义, 袁晖, 韩志萍. 原位柱撑改性膨润土在微污染饮用水除磷中的应用研究. 环境工程学报, 2009, 3(8): 1 383 -1 385
- [14] Zhu MX, Ding KY, Xu SH, Jiang X. Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum-and hydroxyiron-montmorillonite complexes. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165: 645-651
- [15] 国家环境保护总局. 地表水环境质量标准(GB3838-2002). 北京: 中国标准出版社
- [16] 中国土壤学会编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2002
- [17] 侯梅芳, 马北雁, 万洪富, 周国逸. 我国各地膨润土的矿物学性质. 岩矿测试, 2002, 21(3): 190-194
- [18] 汪立今, 张娜, 宋来忠. 新疆巴里坤膨润土的工艺应用矿物学特性研究. 矿物学报, 2008, 28(1): 84-88
- [19] 袁东海, 张孟群, 高士祥, 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
- [20] 关晓彤. 膨润土对水中磷的吸附研究. 沈阳工业大学学报, 2004, 26(5): 598-600

Mineral Characteristics of Natural Bentonite and Its Phosphate Adsorption Properties

GAN Fang-qun¹, HANG Xiao-shuai², MA Yi-jie³, ZHANG Zhong-liang¹, LI Jun¹

(1 *Department of City Science, The City Vocational College of Jiangsu, Nanjing 210019, China;* 2 *Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China;* 3 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Abstract: Phosphate adsorption capacities of different natural bentonites, including seven samples, in phosphate-contaminated waters different in phosphate concentration were investigated, and the mechanism of phosphate adsorption onto bentonite was discussed by adsorption isotherm experiment. Results showed that phosphate adsorption capacities of seven natural bentonites were different in waters different in phosphate concentrations, and also did the same genotype bentonite with different mineral constituents. In water of Grade V (P 0.4 mg/L) and Grade V-minus (P 1.0 mg/L), BN-2 had the highest adsorption capacity, BN-6 had the poorest adsorption capacity, while other bentonites had great different phosphate removal efficiencies, due to their discrepant composition. The phosphate adsorption isotherm of natural bentonites was fitted to the Freundlich equation in terms of R^2 values. It suggested that the adsorption process of phosphate on bentonites was inhomogeneous multilayer adsorption. The results depicted above revealed that different natural bentonites should be choosed in practical application, in view of their characteristics, to make them effectively applied.

Key words: Bentonite, Mineral characteristics, Phosphate, Adsorption purification