

# 改性硅藻土的制备、表征及其在富营养化水体除磷中的应用

彭进平<sup>1</sup>, 赖焕然<sup>1</sup>, 程高<sup>1</sup>, 杜青<sup>2</sup>

1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510080; 2. 华南师范大学附属中学, 广东 广州 510630

**摘要:** 利用吉林原土和 FeCl<sub>3</sub> 作为主要原料, 制备应用于抑制湖泊富营养化的除磷材料—改性硅藻土, 并利用物理吸附仪、扫描电镜、射线粉末衍射仪(XRD)等对改性硅藻土进行表征, 此外, 探讨了吸附时间、pH 以及温度等对改性硅藻土除磷性能的影响。结果显示: (1)经改性后, 硅藻土中 Fe 元素的含量有所增加, 杂质含量则有所降低; 微孔明显增多, 孔径增大, 表面负载一定量的颗粒物, 粗糙度增大, 比表面积较原硅藻土增大 6 倍。(2)在水体除磷应用中, 当吸附时间达到 20 min 时, 吸附趋向平衡; 在酸性条件下改性硅藻土的除磷效果好于碱性条件下的除磷效果; 在 25 °C 下改性硅藻土对磷的吸附能力较其他温度下强; (3)Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程都能较好地描述硅藻土对磷的等温吸附特征, 用 Freundlich 吸附等温方程来描述改性硅藻土对水中磷的吸附更为准确。

**关键词:** 硅藻土; 改性; 富营养化; 除磷

**中图分类号:** X13

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1674-5906 (2010) 08-1936-05

磷是引起湖泊水体富营养化的主要因子之一, 而目前国内外采用的除磷方法<sup>[1-3]</sup>着重于除磷(削减), 对于底泥中磷的存在和释放(控制)考虑甚少。当水体磷素削减后, 其底泥磷的释放仍会导致湖泊水库水体的富营养化<sup>[4]</sup>, 因此要实现水体富营养化的有效控制与治理, 必须削减与控制(内源性磷的释放)兼顾。

对水体磷释放的削减与控制, 关键是开发出对磷素具强吸附能力及环境适应性的吸附材料, 通过将吸附材料覆盖在底泥上方的方式, 对水体进行磷削减, 并改变底泥的磷素吸附容量, 使之在一定时间内成为磷素的“汇”, 从而为水体的自然修复奠定基础。硅藻土是一种吸附能力强, 化学稳定性高的吸附材料, 但由于硅藻土表面羟基的存在, 使其表面呈负电性<sup>[5]</sup>, 限制了对 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的吸附。

本研究以硅藻土为主体, 通过负载 β-FeOOH 而对其进行改性, 期望为水体磷素的削减及底泥磷素的释放控制开发行之有效的材料, 从而为水体富营养化的治理提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及药品

磷酸二氢钾, 抗坏血酸, 钼酸铵, 过硫酸钾, 浓盐酸, 浓硫酸, 均为分析纯, 土壤为吉林原土。

### 1.2 实验仪器

电子分析天平(AEU-210型), 马弗炉, 恒温电热鼓风干燥箱(101A-TB), X射线衍射仪, 扫描电子显微镜(S-3400N型), 物理吸附仪(Gemini V), TU-1901紫外可见光光度计, 循环水式多用真

空泵(SHB—III), 恒温水浴锅(8002型), 强力搅拌机(JB90—D型)。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 硅藻土改性** 取一定量的吉林原土, 用 pH=0.1 的盐酸溶液浸泡, 加热煮沸, 冷却, 抽滤, 洗涤至出水为中性, 干燥, 于马弗炉中在 600 °C 下焙烧、冷却、研磨, 过 100 目筛后, 与 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 FeCl<sub>3</sub> 溶液混合, 将溶液的 pH 调至 2 左右, 慢慢升温(10 °C·h<sup>-1</sup>左右), 在 80 °C 处保温 2 h, 静置过夜, 洗涤, 至出水为中性, 干燥, 于马弗炉在 600 °C 下焙烧, 冷却, 研磨, 过 100 目筛, 装袋备用<sup>[6]</sup>。

**1.3.2 原土和改性硅藻土的表征** 用 S-3400N 型扫描电子显微镜观察原土和改性硅藻土表面颗粒的形貌(加速电压为 3.00 kV); X 射线衍射仪(管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, Cu 靶)对制备的样品进行物相鉴定;用 Gemini V 型物理吸附仪在 200 °C 下, 氮气保护吹 3 h, 测量平衡吸附压力和样品吸附的气体量。根据 BET 方程, 求出试样单分子层饱和和吸附容量, 从而计算出试样的比表面积。

**1.3.3 除磷实验** 称取一定量的磷酸二氢钾于蒸馏水中, 配制成质量浓度为 2 mg·L<sup>-1</sup> 的含磷模拟水样。于一系列 100 mL 含磷模拟水样中加入一定量的改性硅藻土, 分别改变吸附时间、pH 和温度, 进行除磷实验, 然后取上清液过 0.45 μm 滤膜, 测定含磷模拟水样的质量浓度。本文采用钼酸铵分光光度法测定水中磷的含量, 磷的吸附量按照式(1)来计算:

$$q = (\rho_0 - \rho_e) V / W \quad (1)$$

**基金项目:** 广东省自然科学基金(9451009001003959); 广东高校优秀青年创新人才培养计划项目(100065); 广东工业大学校博士基金(093026)

**作者简介:** 彭进平(1974年生), 男, 副教授, 博士, 研究方向:无机功能材料开发及水环境治理。E-mail: veronpop@163.com

**收稿日期:** 2010-07-06

式中  $q$  为吸附容量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )； $V$  为模拟水样溶液的体积(L)； $W$  为改性硅藻土的投加量(g)； $\rho_0$  为初始溶液中磷的质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )； $\rho_e$  为经过吸附、过滤后上清液中磷的质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性硅藻土的表征

2.1.1 硅藻土改性前后化学成分分析 图1为硅藻土原土的能谱分析图，图2为改性硅藻土的能谱分析图。图1、图2中除了显示出硅藻土中主要元素Si的能谱峰外，还显示出一些杂质元素的能谱峰，由表1、表2的对比可知，经过酸洗、焙烧等处理后，硅藻土中的Si元素的含量有所增加，而杂质的含量则有所降低。通过改性处理后，硅藻土中Fe元素的含量有所增加，说明 $\beta\text{-FeOOH}$ <sup>[6]</sup>能够有效地负载到硅藻土的表面。

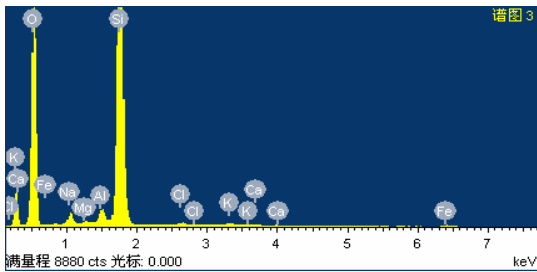


图1 硅藻土原土的能谱分析图  
Fig.1 Eda energy dispersive analysis of raw diatomite

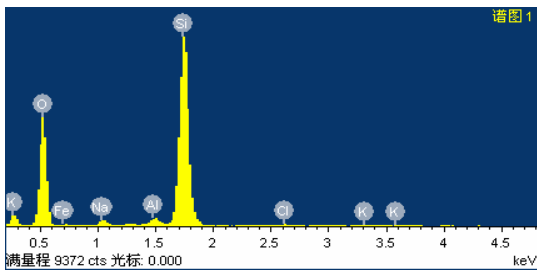


图2 改性硅藻土的能谱分析图  
Fig.2 Eda energy dispersive analysis of modified diatomite

表1 硅藻土原土成分分析

元素	O	Na	Al	Si	Cl	K	Fe
w/%	54.72	1.50	1.16	40.25	0.43	0.45	1.06
原子分数/%	68.16	1.30	0.85	28.56	0.24	0.23	0.38

表2 改性硅藻土成分分析

元素	O	Na	Al	Si	Cl	K	Fe
w/%	52.78	1.39	1.00	40.86	0.32	0.42	3.23
原子分数/%	66.93	1.23	0.75	29.52	0.18	0.22	0.17

2.1.2 硅藻土改性前后扫描电镜 (SEM) 分析 图3为硅藻土原土与改性硅藻土的扫描电镜图。由图3(a)可以看出硅藻土原土表面光滑，包裹着许多

杂质，微孔窄小且数量少，而从图3(b)可以看出，负载 $\beta\text{-FeOOH}$ 的改性硅藻土表面微孔的孔径明显增大，孔的数量明显增多，分布均匀。这说明通过酸洗、焙烧等处理，能有效的除去硅藻土表面的杂质，使硅藻土表面的微孔几乎全部显露出来。从图3(b)还可以看出，改性硅藻土表面粗糙度明显增加， $\beta\text{-FeOOH}$ 颗粒物均匀分布在改性硅藻土表面，这说明 $\beta\text{-FeOOH}$ 能有效的负载到硅藻土表面上，改变硅藻土表面的性质，增加其表面粗糙度，将有利于吸附反应的发生。

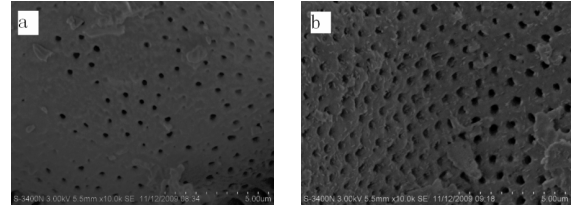


图3 硅藻土原样与改性硅藻土 SEM 图像  
Fig.3 Scanning electron micrographs for(a)raw diatomite and(b) modified diatomite

2.1.3 硅藻土改性前后 XRD 物相分析 图4、图5分别为硅藻土原土与改性硅藻土的 XRD 图。由图4、图5可以看出，改性硅藻土的特征峰与硅藻土原土相比有明显的降低，这可能是由于其表面包裹了一层 $\beta\text{-FeOOH}$ 的缘故。这说明通过改性，硅藻土表面的微孔结构发生了明显的变化。

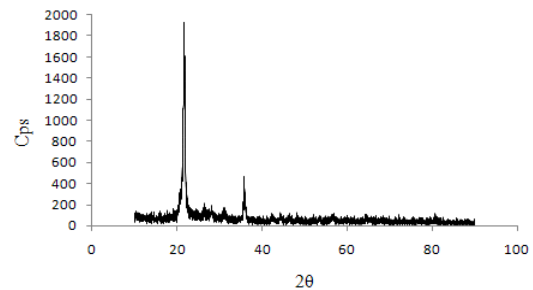


图4 硅藻土原土的 XRD 图  
Fig.4 X-ray diffraction patterns of raw diatomite

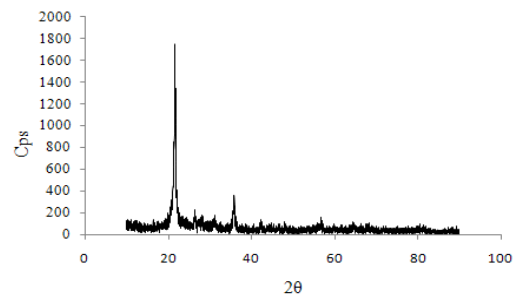


图5 改性硅藻土的 XRD 图  
Fig.5 X-ray diffraction patterns of modified diatomite

2.1.4 硅藻土改性前后比表面积分析 比表面积是直接影响硅藻土吸附能力的重要因素，比表面积

越大,其吸附能力就越强。利用物理吸附仪测定了硅藻土改性前后的比表面积,原硅藻土的比表面积为  $2.5571 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,改性硅藻土的比表面积为  $15.5584 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,改性硅藻土的比表面积明显比原硅藻土大,增大接近6倍。说明通过一系列的改性处理后,能有效地改变硅藻土的微孔结构,使得比表面积增大,这也将有利于对磷的吸附。

## 2.2 应用

**2.2.1 吸附时间对改性硅藻土除磷效果的影响**  
由图6可知,在初始阶段,改性硅藻土对磷的吸附速率很快,随着吸附时间的增加,改性硅藻土对磷的吸附容量逐渐增大,当吸附时间达到20 min以后,随时间增加,改性硅藻土对磷的吸附速率减弱,吸附容量基本上保持稳定,吸附趋于平衡。这主要是因为初期改性硅藻土对磷的吸附主要是在改型硅藻土的表面和一些微孔进行,随着吸附量的增加,吸附逐渐转向微孔的内部进行,阻力增大,使吸附变得缓慢,吸附容量变化不大。

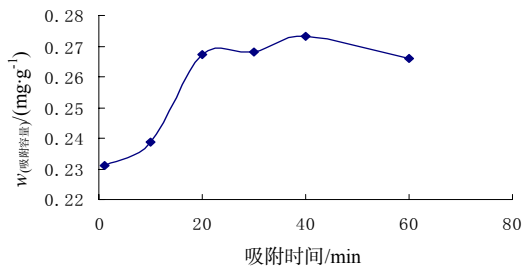


图6 改性硅藻土对磷的吸附速率

Fig.6 Time courses of P adsorption for modified diatomite

**2.2.2 pH对改性硅藻土除磷效果的影响**  
由图7可知,水样pH的不同,改性硅藻土对磷的去除效果也不同,pH ≤ 5的时候,pH上升,吸附容量逐渐上升,当pH > 5时,吸附容量则随pH上升而逐渐下降。其可能原因为,由于硅藻土表面羟基在水溶液中部分解离为Si-O和H<sup>+</sup>,形成带OH<sup>-</sup>负电基团的表面吸附层,使硅藻土表面带有负电荷,显示一定的表面ζ电位,随着pH的增大,表面ζ电位

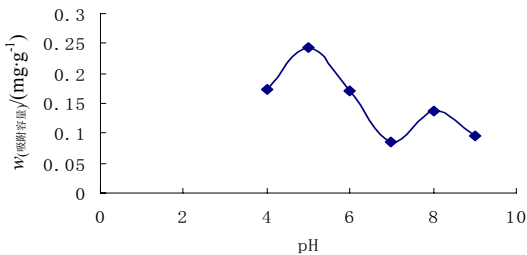


图7 pH对改性硅藻土除磷效果的影响

Fig.7 Effect of phosphorus removal of the modified diatomite influenced by pH

也随着增大,由于水体中的磷主要是以 $\text{PO}_4^{3-}$ 的形式被吸附,因此,pH越高,硅藻土表面ζ电位越大,对磷的吸附容量越小。另一方面,在酸性溶液中, $\text{Fe}^{3+}$ 的水解产物主要是 $\text{FeOH}^{2+}$ , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,这也促进了对 $\text{PO}_4^{3-}$ 的吸附<sup>[7]</sup>。

**2.2.3 温度对改性硅藻土除磷效果的影响**  
由图8可知,随着温度的升高,离子之间的交换和碰撞逐渐增强,吸附容量逐渐上升,但到25℃时,吸附容量开始逐渐下降,原因是离子之间的交换和碰撞的剧烈程度影响到改性硅藻土对磷的吸附,所以25℃是改性硅藻土吸附磷的适宜温度。

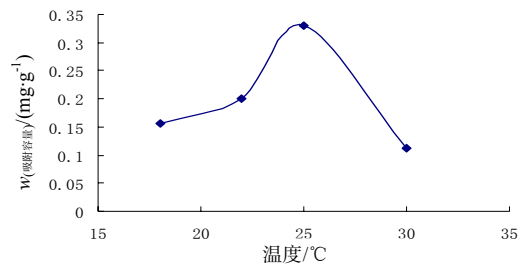


图8 温度对改性硅藻土除磷效果的影响

Fig.8 Effect of phosphorus removal of the modified diatomite influenced by temperature

## 2.3 热力学方程

常用Langmuir和Freundlich这两种吸附等温线来描述吸附质对被吸附质的吸附。其方程如下:

Langmuir 吸附等温式:

$$q = ab\rho_e / (1 + a\rho_e) \quad (2)$$

Freundlich 吸附等温式:

$$q = K\rho_e^n \quad (3)$$

式(2)、式(3)中: $q$ 为吸附平衡时的吸附容量,mg/g; $\rho_e$ 为吸附平衡时水中剩余的被吸附质的质量浓度,mg/L; $K$ , $a$ , $b$ 均为常数。

其中Langmuir吸附等温式可以表示为如下的形式<sup>[8]</sup>:

$$1/q_e = (1/q_{\max})b\rho_e + 1/q_{\max} \quad (4)$$

式(4)中, $q_{\max}$ 为单分子层饱和吸附量。

而Freundlich可变形为:

$$\log q = \log K + 1/n \log \rho_e \quad (5)$$

图9和图10分别为以Langmuir和Freundlich拟合的改性硅藻土对水中磷的吸附特征曲线图,其特征方程见表3。从相关性上看,用Freundlich吸附等温式来描述改性硅藻土对水中磷的吸附更为准确,且常数 $n$ 大于1,说明该温度下,改性硅藻土对磷的吸附为优惠吸附过程<sup>[9]</sup>。

根据表3所得拟合方程与式(4),可得改性硅藻土对水体磷的单分子层饱和吸附量( $q_{\max}$ )为  $1.672 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

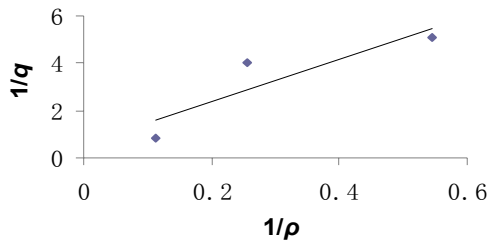


图9 改性硅藻土对磷吸附的 Langmuir 吸附等温曲线  
Fig.9 Langmuir Sorption isothermal curve of phosphorus absorbed by modified diatomite

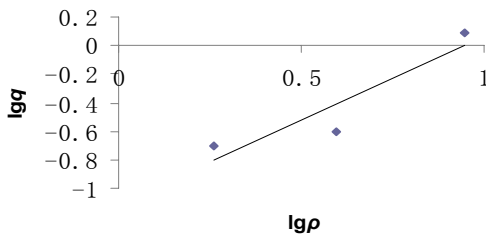


图10 改性硅藻土对磷吸附的 Freundlich 吸附等温曲线  
Fig.10 Freundlich Sorption isothermal curve of phosphorus absorbed by modified diatomite

表3 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合结果的比较

Table 3 Contrast to the fitted results of Langmuir isothermal equation and Freundlich isothermal equation

等温曲线	拟合方程	R <sup>2</sup>
Langmuir	$y=8.7807x+0.5981$	0.7819
Freundlich	$y=1.1736x-1.1054$	0.8564

### 3 结论

硅藻土是以 SiO<sub>2</sub> 为骨架的物质,其本身便具有一定的吸附功能,在该基础上,通过化学和物理方法对其进行改性,并利用各种仪器对其改性前后进行了表征比较,结果显示:经改性后,硅藻土中的 Si 元素和 Fe 元素的含量有所增加,而杂质的含量则有所降低;硅藻土微孔明显增多,孔径明显增大,孔分布均匀,且表面负载一定量的颗粒物,使表面的粗糙度明显增大;硅藻土的微孔结构发生了明显的变化,改性后硅藻土的比表面积比原硅藻土增大了 6 倍。

此外,还对改性后的硅藻土进行了除磷应用研究。结果显示,在水体中,硅藻土的吸附时间越长,其对磷的吸附容量越大,当吸附时间达到 20 min 时,吸附趋向平衡;pH 对硅藻土的除磷效果影响较为明显,在酸性条件下的除磷效果好于碱性条件

下;硅藻土对磷的吸附受温度影响,在 25 °C 下硅藻土对磷的吸附能力较其他温度下强。研究还对改性硅藻土进行了热力学分析,结果显示,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程都能较好地描述硅藻土对磷的等温吸附特征,通过 Langmuir 等温吸附方程可得改性硅藻土的最大吸附容量为 1.672 mg·g<sup>-1</sup>。从相关性上看,用 Freundlich 吸附等温式来描述改性硅藻土对水中磷的吸附更为准确,分析结果也显示,改性硅藻土对水体中磷的吸附为优惠吸附。

### 参考文献:

- [1] BASTIN O, JANSSEENS F, DUFEY J, et al. Phosphorus removal by a synthetic iron oxide-gypsum compound[J]. Ecological Engineering. 1999, 12(3/4): 339-351.
- [2] KARACA S, GURSES A, M EJDER, et al. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite[J]. Hazardous Materials, 2006, 128(2/3): 273-279.
- [3] YEOMAN S, STEPHENSON T, LESTER J N, et al. Biotechnology for phosphorus removal during wastewater treatment[J]. Biotechnology Advances, 1986, 4(1): 13-26.
- [4] 金相灿, 尚榆民, 徐南妮, 等. 湖泊富营养化控制和管理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 87-89.  
JIN Xiangcan, SHANG Yumin, XU Nanni, et al. The Control and Mangement of Eutrophication in Lake[M]. Beijing: Chemical Industry press, 2001: 87-89.
- [5] 刘洁, 赵东风. 硅藻土的研究现状及进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(5): 104-106, 161.  
Liu Jie, Zhao Dongfeng. The present situation and development of diatomite[J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(5): 104-106, 161.
- [6] 马红梅, 朱志良, 张荣华, 等. FeO(OH)对水中砷的吸附作用[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2007, 35(12): 1656-1657.  
MA Hongmei, ZHU Zhiliang, ZHANG Ronghua, et al. Adsorption study of As (V) from water on β-FeO (OH) [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2007, 35(12): 1656-1657.
- [7] 张凤君. 硅藻土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 6-26.  
ZHANG Fengjun. Process and Application of diatomaceous earth. Beijing: Chemical Industry press, 2001: 87-89.
- [8] YOUNGRAN J, MAOHONG F, SHILPI S, et al. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents[J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, 46(10): 1030-1039.
- [9] 苏会东, 张东. 纳米钛酸锶钡粉体制备及其对水中 Cd<sup>2+</sup>吸附行为[J]. 化工学报, 2006, 57: 2892-2896.  
SU Huidong, ZHANG Dong. Preparation of nanometer-sized BST powder and its adsorption behavior for cadmium ion[J]. Journal of Chemical Industry Engineering, 2006, 57: 2892-2896.

## The preparation, characterization and application of the modified diatomite

PENG Jinping<sup>1</sup>, LAI Huanran<sup>1</sup>, CHENG Gao<sup>1</sup>, DU Qing<sup>2</sup>

1. Faculty of chemical engineering and light industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510080, China

2. The Affiliated High School of South China Normal University, 510630, China

**Abstract:** The modified diatomite was obtained by using Jilin raw diatomite and  $\text{FeCl}_3$  as the main raw materials and was used in inhibiting the eutrophication of eutrophied water. The structure and particle size of the obtained modified diatomite was characterized by physical adsorption instruments, SEM, XRD et al. In addition, we probed to the effects of adsorption time, pH value, temperature et al on the adsorption capability of the modified diatomite. The results showed: (1) The content of Fe in the modified diatomite increased, whereas the content of impurity decreased, and the micro-pore was uniformly distributed on the surfaces of the modified diatomite. Besides, both the number and the size of the micro-pore had increased obviously. Since there were a certain amount of particles on the surfaces of the modified diatomite, the roughness of surface increased dramatically. As a result, the surface area of the modified diatomite had increased six times. (2) When the adsorption time reached to 20 minutes, the adsorption tend to balance, and it performed better under acidic conditions than that under alkaline conditions. The optimum temperature for the modified diatomite to remove phosphorus from the water body was 25 °C. (3) Isothermal equations, such as Langmuir and Freundlich could describe the characteristic of the isothermal adsorption of modified diatomite well, but the Freundlich Isothermal equation described more exactly.

**Key words:** diatomite; modified; eutrophication; phosphorous removal