

CPAM 插层膨润土复合材料的制备及对磷吸附行为

王爱民^{1,2}, 白妮^{1,2}, 王金玺¹, 亢玉红^{1,2}, 康海燕³, 马亚军^{1,2}

(1. 榆林学院 化学与化工学院, 陕西 榆林 719000; 2. 陕西省低变质煤洁净利用重点实验室, 陕西 榆林 719000; 3. 榆林市急救指挥调度中心, 陕西 榆林 719000)

摘要: 分别采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 两步湿法成功制备出 CPAM 插层钠基膨润土 (Bent) 复合材料 (CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent), 利用 XRD、FESEM、FTIR、BET 以及 TG-DTG-DSC 对材料进行了表征, 并进行模拟含磷废水的吸附研究。结果表明: CPAM 已稳定插层在 Bent 的片层结构中, 其层间距显著增大, 红外光谱出现明显的羰基吸收峰, 比表面积减小而表面疏水性增强。含磷废水处理结果表明, 吸附性能大小的顺序为 CPAM/Bent > CTMAB/Bent > Bent, 随着反应温度升高、含磷废水初始浓度增加以及 pH 降低, CPAM/Bent 对磷的去除率逐渐增大, 当含磷废水初始质量浓度为 3.5 mg/L、pH ≈ 5、温度为 35 °C、投加量 5 g/L, 20 min 去除率达 75%。CPAM/Bent 经过 5 次吸附和再生后, 其吸附磷的能力显著下降。吸附等温线均符合 Langmuir 和 Freundlich 方程, 吸附过程更好地满足准二级动力学方程。

关键词: 钠基膨润土; CTMAB; CPAM; 插层; 磷; 吸附; 水处理技术

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2019) 03-0506-08

Preparation and Phosphorus Adsorption Property of Cationic Polyacrylamide Intercalated Bentonite Composite

WANG Ai-min^{1,2}, BAI Ni^{1,2}, WANG Jin-xi¹, KANG Yu-hong^{1,2}, KANG Hai-yan³, MA Ya-jun^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Low Metamorphic Coal Clean Utilization, Yulin University, Yulin 719000, Shaanxi, China; 3. Yulin Emergency Command and Dispatch Center, Yulin 719000, Shaanxi, China)

Abstract: Composite material was synthesized by modifying Na-bentonite (Bent) with hexadecyltrimethylammonium bromide (CTMAB), cationic polyacrylamide (CPAM) through two-step wet method. The samples were characterized by XRD, FESEM, FTIR, BET and TG-DTG-DSC. Then, the adsorption of simulated phosphorous wastewater was investigated. The results indicated that CPAM was intercalated into the lamellar structure of Na-bentonites steadily, the layer spacing was significantly increased. The infrared spectrum showed that the composite material had obvious carbonyl absorption peaks. Its specific surface area decreased and surface hydrophobicity was enhanced after intercalation. The results of adsorption of phosphorous wastewater revealed that the order of adsorbability was CPAM/Bent > CTMAB/Bent > Bent. With the increase of reaction temperature, the initial concentration of phosphorous wastewater and the decrease of pH value, the removal rate of phosphorus by CPAM/Bent was gradually increased. Under the conditions of initial concentration of phosphorous wastewater 3.5 mg/L, pH ≈ 5, temperature 35 °C, adding amount of CPAM/Bent 5 g/L, and adsorption time 20 min, the removal rate of phosphorus was 75%. After five times adsorption and regeneration, the adsorption ability of CPAM/Bent to phosphorus decreased significantly. The adsorption isotherms could be described by Langmuir and Freundlich equations. The adsorption process could be better satisfied with the pseudo-second order kinetic equation.

Key words: Na-Bentonite; hexadecyltrimethylammonium bromide; cationic polyacrylamide; intercalation;

phosphorus; adsorption; water treatment

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (21663033)

随着工业化水平的发展和人民生活水平的提高, 环境污染问题日趋严重。近年来, 我国地表水体的富营养化比例已由过去的 5% 增长到 55%。磷是导致水体营养化的主要营养物质之一, 当水体中磷含量过量时, 将会引起浮游植物的大幅增长导致氧气耗尽而产生“死亡区域”^[1-3]。目前, 国内外含磷废水处理方法主要有化学沉淀法^[4]、生物法^[5]和吸附法^[6]。吸附法因流程简单、成本较低、去除效率高、可重复使用及不会产生二次污染等优点, 常作为生物法除磷的补充, 也可作为单独去除磷的手段, 但一般吸附剂存在价格昂贵、易溶解、回收率不高等缺点^[7-8]。

膨润土是以蒙脱石为主要成分的铝硅酸盐黏土矿物, 具有独特的层状结构和离子交换性能, 层间无机水合阳离子可被有机阳离子交换并定量负载, 牢固柱撑在膨润土层间, 使其表面基团由亲水性变为疏水性, 从而提高对有机物的吸附性能^[9-12]。十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 是一种长碳链季铵盐阳离子表面活性剂, 通过中长碳链烷基的疏水键合可进入膨润土的层间, 从而改善膨润土的选择吸附性能^[13-15]。阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 是一种线性高分子化合物, 富含多种活泼基团, 具有除浊、脱色、吸附等功能, 但由于分子直径较大, 直接插层很难进入膨润土的层间^[16-17]。Wang^[18]和 Zhu^[19]等采用 CTMAB 和 CPAM 同时对膨润土进行改性, 成功制备出 CTMAB 插层膨润土和 CPAM 插层膨润土复合材料。

因此, 本文首先对钠基膨润土进行 CTMAB 插层, 增大其层间距, 然后再用 CPAM 将 CTMAB 阳离子从钠基膨润土层间置换出来, 最终制备出 CPAM 插层钠基膨润土复合材料, 分析钠基膨润土有机插层改性机理, 探讨影响处理模拟含磷废水效果的各因素, 并对吸附行为进行动力学分析。以期对钠基膨润土吸附剂的研究提供理论支持。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

钠基膨润土, 分析纯, 上海山浦化工有限公司; CTMAB, 分析纯, 天津市光复精细化工有限公司; CPAM, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 磷酸二氢钾, 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂。

XRD-7000 型 X 射线衍射仪, 日本岛津公司; SIGMA300 场发射扫描电子显微镜, 德国蔡司公司; V-Sorb2800TP 型比表面积及孔径分析仪, 北京金埃

谱科技有限公司; TENSOR27 型红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; DR900 比色计, 美国哈希公司。

1.2 插层钠基膨润土复合材料的制备

将 10 g 钠基膨润土 (记为 Bent) 加入到 100 mL 去离子水中, 强力搅拌 2 h, 然后加入 100 mL 0.2 mol/L 的 CTMAB 水溶液, 60 °C 下恒温搅拌 16 h, 将产物过滤、多次去离子水洗涤、80 °C 干燥、研磨后, 可获得 CTMAB 插层膨润土复合材料 (样品记为 CTMAB/Bent)。称取 3 g CTMAB 插层钠基膨润土复合材料, 加入到 500 mL 5 g/L 的 CPAM 水溶液中, 其他同上, 即可得到 CPAM 插层膨润土复合材料 (样品记为 CPAM/Bent)。

1.3 吸附实验

称取 2.5 g 干燥恒重的 KH_2PO_4 溶于蒸馏水中, 定容至 1 L 容量瓶中, 测定模拟含磷废水的质量浓度为 0.5703 g/L (以磷元素计)。经稀释可得质量浓度分别为 3.5、2.3、1.3 mg/L 的含磷废水。

将 100 mL 含磷废水置于烧杯中, 调节 pH, 恒温 20 min, 加入 0.5 g 膨润土吸附材料, 持续搅拌并每隔一段时间取样, 经高速离心、微滤膜过滤后, 利用比色计测量滤液的总磷浓度, 采用式 (1)、(2) 计算磷的去除率 (%) 和平衡吸附量 (mg/g):

$$D/\% = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: D 为磷的去除率, %; q_e 为吸附达到平衡时的吸附量, mg/g; ρ_0 、 ρ_t 、 ρ_e 为分别为含磷废水的初始、 t 时刻以及平衡时的质量浓度, mg/L; V 为含磷废水的体积, L; m 为吸附材料的质量, g。

1.4 再生实验

将吸附磷饱和的插层膨润土复合材料悬浮在 25 mL 去离子水中, 调节 $\text{pH} \approx 13$ 促进解吸, 并将悬浮液 150 r/min 振荡 180 min, 经离心、多次去离子水洗涤、80 °C 干燥、研磨后, 可得再生插层膨润土复合材料。

1.5 测试分析

利用 X 射线衍射仪进行物相分析, $\text{Cu } K_{\alpha}$, 辐射波长 0.154 nm, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 $2\theta=3^{\circ}\sim 70^{\circ}$, 扫描速度 $6.0 (^{\circ})/\text{min}$; 红外光谱 (FTIR) 采用 KBr 压片法, 在 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 内扫描; 利用扫描电子显微镜进行形貌分析和 EDS 元素定量分析; 比表面积及孔径分析采用全自动比表面积及孔径分析仪, BET 法比表面积测试, BJH 孔

径分析；热重分析（TG-DTG-DSC 分析）在高纯氮气(体积分数 99.99%)下，进气流量为 50 mL/min，从室温以 10 °C/min 程序升温至 800 °C。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

Bent、CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent 的 XRD 谱图如图 1 所示。

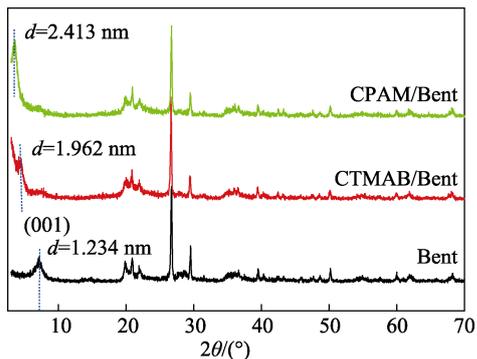


图 1 Bent、CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of Bent, CTMAB/Bent and CPAM/Bent

从图 1 可以看出，Bent 在插层改性前后均在 $2\theta=26^\circ$ 左右有一个最强的衍射峰，此处峰应为 Bent 的特征衍射峰，表明了插层改性 Bent 保留原 Bent 的层状结构。由布拉格方程计算出层间距 (d_{001})，Bent 的衍射角 $2\theta=7.16^\circ$ ， $d_{001}=1.234$ nm；CTMAB 插层后，衍射角减小为 $2\theta=4.50^\circ$ ， d_{001} 增大到 1.962 nm；CPAM 继续插层后，衍射角减小到 $2\theta=3.66^\circ$ ， d_{001} 增大到 2.413 nm。这说明了利用 CTMAB 对 Bent 进行改性，可将 Bent 层间的 Na^+ 置换出，增大了层间距，使分子直径更大的 CPAM 阳离子易于进入 Bent 的层板间，并与 CTMAB 阳离子发生离子交换，从而成功制备出 CPAM/Bent 复合材料。

为了进一步证实有机阳离子成功实现插层，对各样品进行 FTIR 分析，如图 2 所示。

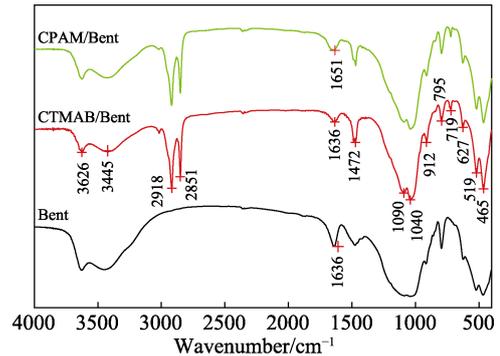


图 2 Bent、CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of Bent, CTMAB/Bent and CPAM/Bent

从图 2 可知，插层改性 Bent 的主要吸收峰位置与 Bent 基本一致，其中 3626 cm^{-1} 处属于蒙脱石结构内羟基伸缩振动峰、 3445 cm^{-1} 处为层间吸附水的羟基伸缩振动峰、 1472 cm^{-1} 处为 C—H 弯曲振动吸收峰、 1090 cm^{-1} 附近为 Si—O 伸缩振动峰、 1040 cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 不对称伸缩振动峰、 912 cm^{-1} 处为 Al—OH 弯曲振动峰、 795 cm^{-1} 处对应为 O—H 弯曲振动峰、 519 cm^{-1} 处为 Si—O—Mg 弯曲振动峰以及 465 cm^{-1} 处的 Si—O—Fe 弯曲振动峰，说明了有机插层改性不会影响 Bent 的骨架结构^[20]。CTMAB/Bent 在 2918 、 2851 cm^{-1} 处新出现的双峰分别为— CH_2 —对称和反对称伸缩振动峰， 1636 cm^{-1} 处有明显减弱层间吸附水羟基弯曲振动峰以及 719 cm^{-1} 处新出现— $(\text{CH}_2)_n$ —的面内摇摆振动吸收峰，表明了 CTMAB 有机阳离子插层进入 Bent 层间，且使其疏水性变强。CPAM/Bent 与 CTMAB/Bent 相比较， 1636 cm^{-1} 处吸收峰消失，在 1651 cm^{-1} 处新出现碳基的伸缩振动吸收峰，表明了 CPAM 阳离子将 CTMAB 阳离子置换出，并进入 Bent 的层间。

2.2 形貌和比表面积分析

Bent、CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent 的 FESEM 如图 3 所示。

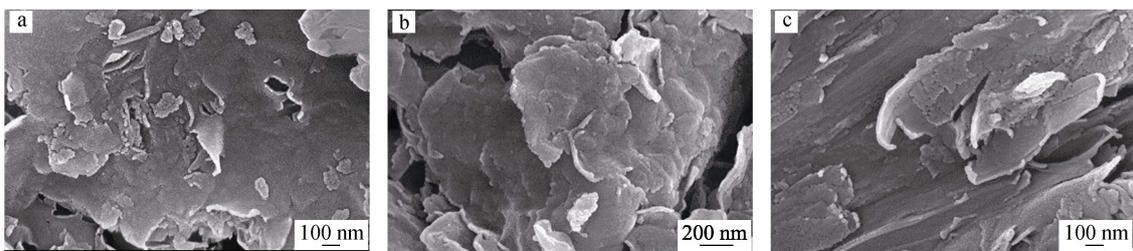


图 3 Bent(a)、CTMAB/Bent(b)和 CPAM/Bent(c)的 FESEM 图
Fig. 3 FESEM images of Bent (a), CTMAB/Bent (b) and CPAM/Bent (c)

从图 3a 可见，Bent 呈现片状、层状结构，表面由均匀、粗糙的纳米颗粒堆积而成。图 3b~c 为有机插层改性后样品的 FESEM 照片，可以发现，插层

后的 Bent 虽仍为层状结构，但表面纳米颗粒变得不均匀，更加粗糙。对样品进行 EDS 能谱分析，其元素组成及含量见表 1。

表 1 Bent、CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent 的元素组成及含量

Table 1 Elemental composition and content of Bent, CTMAB/Bent and CPAM/Bent

样品	元素	质量分数/%	原子含量/%
Bent	O	57.80	70.04
	Na	2.06	1.74
	Mg	2.38	1.90
	Al	9.44	6.78
	Si	28.32	19.54
CTMAB/Bent	C	36.31	47.89
	O	37.36	36.99
	Mg	1.15	0.75
	Al	7.20	4.22
CPAM/Bent	C	31.25	42.07
	O	41.63	42.07
	Mg	1.18	0.79
	Al	5.88	3.53
	Si	20.05	11.54

从表 1 可知, Bent 主要由 O、Na、Mg、Al 和 Si 元素组成, 经过 CTMAB 和 CPAM 插层改性后, Na 元素的能谱峰消失, 新出现大量的 C 元素能谱峰, 说明了 Bent 层间的 Na⁺被有机阳离子置换出来, 生成了新的插层结构产物。

Bent、CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent 的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 4 所示 [内插图均为 BJH-吸附孔径 (dV/dD) 分布曲线图]。将其比表面积、孔体积和孔径列于表 2。

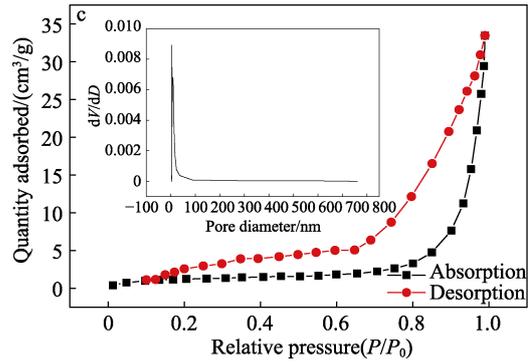
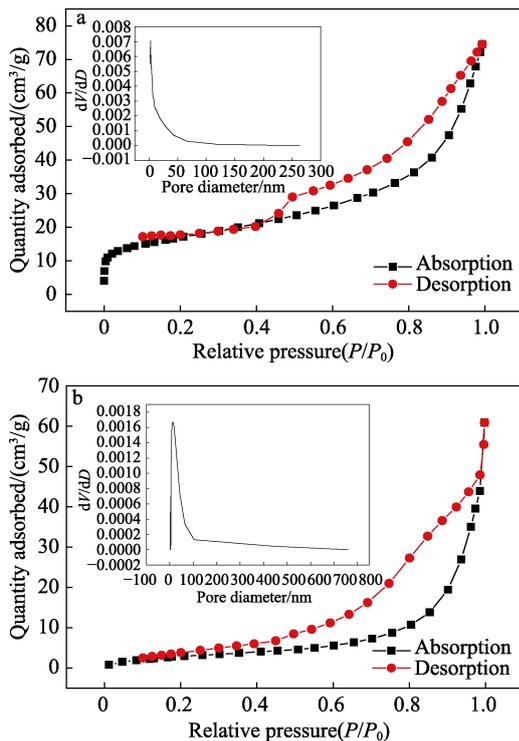


图 4 Bent(a)、CTMAB/Bent(b)和 CPAM/Bent(c)的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherm of Bent (a), CTMAB/Bent (b) and CPAM/Bent (c)

表 2 Bent、CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent 的孔结构特征
Table 2 Pore structure characteristics of Bent, CTMAB/Bent and CPAM/Bent

样品	多点 BET 比表面积 / (m ² /g)	累积孔体积/(cm ³ /g)		平均孔直径/nm	
		BJH 吸附	BJH 脱附	BJH 吸附	BJH 脱附
Bent	60.31	0.107	0.114	10.23	7.39
CTMAB/Bent	12.15	0.098	0.105	27.15	11.25
CPAM/Bent	4.59	0.054	0.060	35.68	11.24

从图 4 和表 2 可知, Bent 为中孔材料, 呈 IV 型等温线, 在较低的相对压力 (P/P_0) 下, 吸附等温线凸向上, 当相对压力达到一定值时, 吸附质在中孔内发生毛细凝聚, 吸附量陡然上升, 由于发生毛细凝聚现象, 脱附时在该区域出现滞后现象, 即脱附等温线在吸附等温线上方。经过插层改性后, Bent 虽仍为中孔材料, 但比表面积逐渐减小、平均孔直径变大, 吸附呈 V 型等温线, 改性使吸附质与吸附剂的相对作用变弱, 在低压下气体分子仅吸附在固体表面少数的活性点位上, 且在表面没有形成完整单分子层情况下, 局部已开始形成多分子层吸附, 当达到一定压力后, 吸附等温线陡然上升并迅速达到饱和。

2.3 热重分析

Bent、CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent 的 TG-DTG-DSC 曲线如图 5 所示。

从图 5 可知, Bent 和插层改性 Bent 的热解均分为 3 个阶段: 第一阶段是从室温到 120 °C, 该阶段是层间自由水与吸附水的逸出阶段, Bent 经插层后, 逸出温度和失重呈下降趋势, 逸出温度从原土的 96 °C 下降到改性后的 68 及 76 °C, 失重由 6.1% 减小到 3.1% 及 3%, 表明了经有机插层改性后, Bent 的表面疏水性增强, 对水分子的吸附能力减弱, 层间自由水与吸附水减小; 第二个阶段为 120~560 °C, Bent 失重约 2.8%, 在 450 °C 有一较强的放热峰, 对

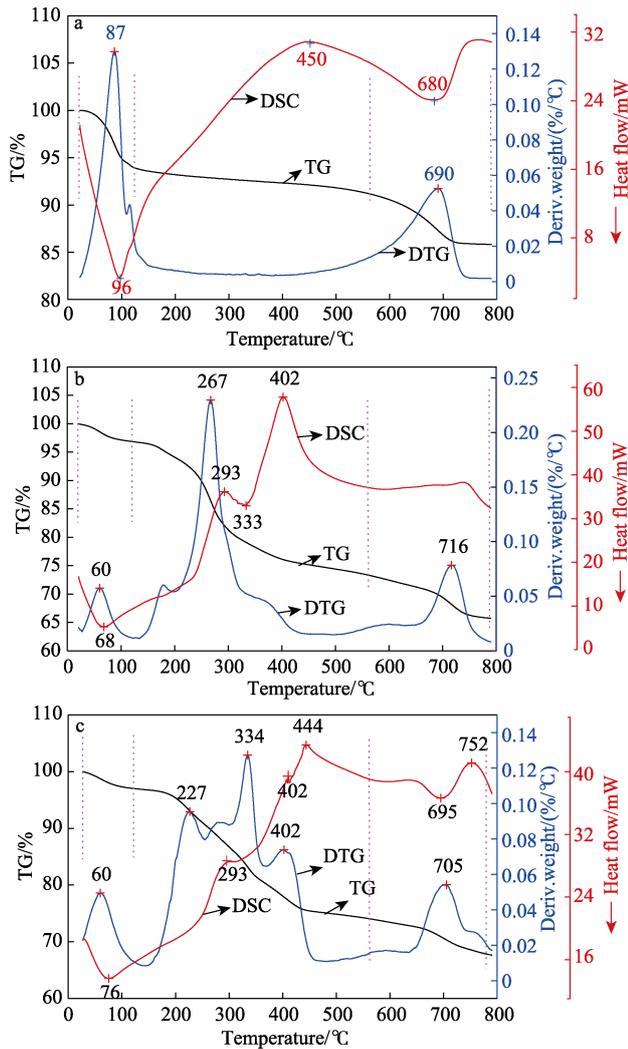


图 5 Bent(a)、CTMAB/Bent(b)和 CPAM/Bent(c)的 TG-DTG-DSC 曲线
Fig. 5 TG-DTG-DSC curves of Bent (a), CTMAB/Bent (b) and CPAM/Bent (c)

应的是有机物分解燃烧的温度,CTMAB/Bent 在 293 和 402 °C 放热峰分别对应是 CTMAB 和 Bent 中有机物的热分解温度,失重约 23.7%,CPAM/Bent 在 293 °C 和 402 °C 有轻微的热流变化,在 444 °C 新出现一较强的 CPAM 热分解放热峰,失重约 23%;第三个阶段为 560 °C 以后,Bent 在 690 °C 处有一脱羟基的吸热峰,插层改性后脱羟基温度升高到 716 °C 和 705 °C。

2.4 含磷废水的去除

Bent 的有机插层改性机理示意图如图 6 所示。在含磷废水初始质量浓度为 3.5 mg/L、pH ≈ 5、温度为 35 °C 下,Bent、CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent 对含磷废水的去除曲线如图 7 所示。

从图 6、7 可知,由于 Bent 的有机碳含量低,亲水性较强,会发生水分子的强烈竞争,故通过分配而进入膨润土内污染物的吸附容量较小。经过长碳链有机化改性后,Bent 层间的微孔被有机阳离子

填充,虽然比表面积有明显降低,但是可以增加有机碳含量,使其表面由亲水性变为疏水性,其次,在层间引入较大分子结构的有机阳离子,扩大了层内的储容空间,从而增强对水中污染物的吸附能力。由于插层 CPAM 阳离子较 CTMAB 要大,且有机碳链更长,所以,CPAM 插层改性 Bent 对含磷废水的去除效果最好,20 min 去除率达 75%,继续延长吸附时间,去除率提高不大。

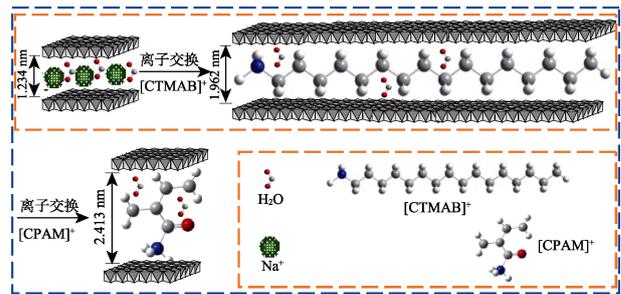


图 6 Bent 有机插层改性机理示意图
Fig. 6 Mechanism schematic diagram of Bent modified with organics

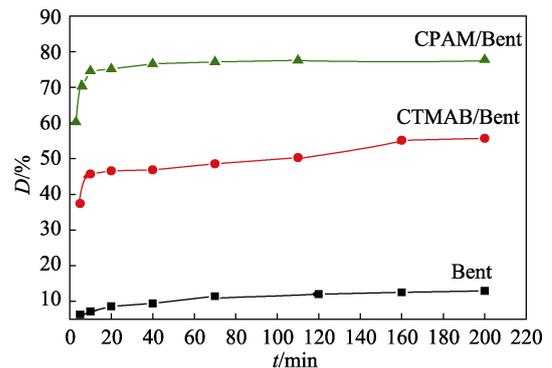


图 7 Bent、CTMAB/Bent 和 CPAM/Bent 对含磷废水的去除曲线
Fig. 7 Removal curves of phosphorus wastewater by Bent, CTMAB/Bent and CPAM/Bent

分别改变反应温度、含磷废水初始浓度及 pH,CPAM/Bent 对含磷废水的去除如图 8 所示。

从图 8 可以看出,虽然吸附为放热反应,温度升高对磷的吸附本应减小,但由于升温使吸附反应所需的活化能降低,活化分子增多,吸附反应速率加快,以致随着温度的升高对磷的去除率反而增加。在一定的温度下,含磷废水初始浓度的增加,使磷与固体表面接触的机会增加,磷的去除率也随之增大。废水中磷的存在形态与溶液 pH 有关,当 pH=5、7 和 9 时,磷的主要存在形态分别为 H₂PO₄、H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻、HPO₄²⁻,吸附自由能的大小顺序为 H₂PO₄⁻<HPO₄²⁻,由于 H₂PO₄⁻ 吸附自由能更低,更易被吸附去除^[21-22]。同时,酸能够除去膨润土表面微孔和层间杂质,提高比表面积,增强对磷的吸附能力。

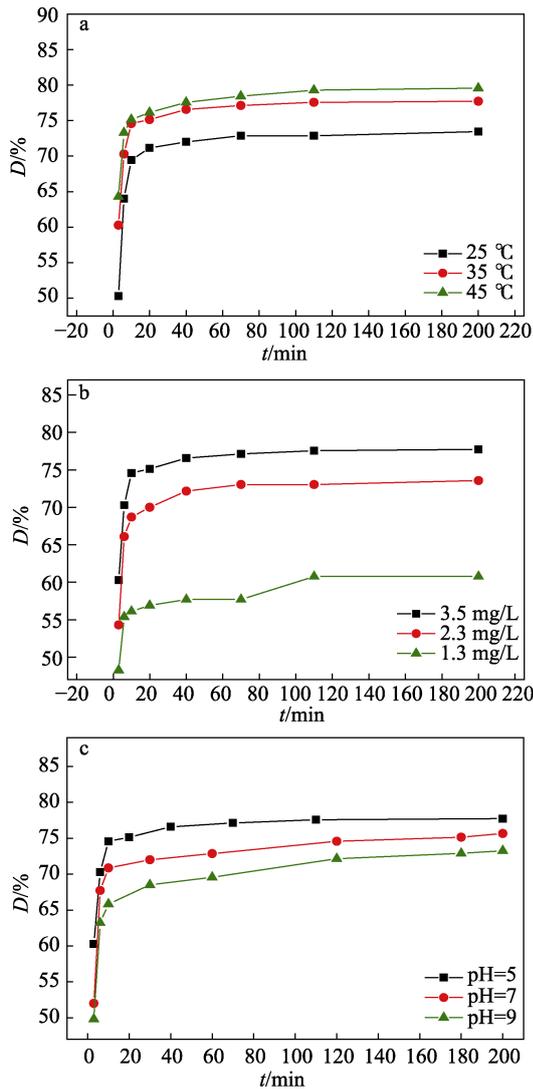


图 8 不同反应温度 (a)、含磷废水初始浓度 (b) 及 pH (c) 下, CPAM/Bent 对含磷废水的去除曲线
Fig. 8 Removal curves of phosphorus wastewater by CPAM/Bent in the different temperature (a), initial concentration (b) and pH (c)

2.5 CPAM/Bent 的再生

再生次数对 CPAM/Bent 吸附性能的影响如图 9 所示。

从图 9 可知, 随着再生次数的增加, 其对磷的吸附能力逐渐下降, 特别是经过 5 次吸附和再生过程后, CPAM/Bent 吸附磷的能力显著下降。这可能是由于化学再生改变了改性 Bent 的表面特性及孔道结构, 从而导致吸附能力的下降。因此, 控制

CPAM/Bent 再生次数在 5 次以内, 化学再生是一种使被吸附磷脱附的有效方法。

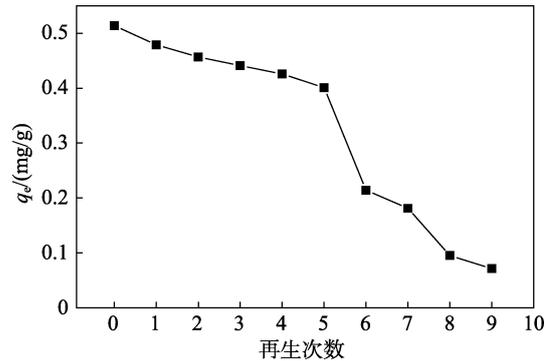


图 9 再生次数对 CPAM/Bent 吸附性能的影响
Fig. 9 Effect of regeneration times on the adsorption property of CPAM/Bent

2.6 吸附动力学分析

为了探究 CPAM/Bent 的吸附行为, 本研究采用准一级、准二级动力学模型对吸附动力学进行研究^[23]。准一级动力学模型:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_t 、 q_e 分别为 t 时刻和平衡时的吸附量, mg/g; k_1 、 k_2 分别为准一级吸附速率常数 (min^{-1})、准二级吸附速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]; t 为吸附时间, min。

采用两式对图 8a~c 中的数据进行线性回归, 准一级和准二级动力学模型相关参数如表 3~5 所示。

从表 3~5 可知, CPAM/Bent 对磷的吸附过程更符合准二级动力学模型, 相关系数平方值接近于 1, 且根据模型计算得出的 q_e 与实测 q_e 也基本相同。这是因为准二级动力学模型是建立在有电子共用或电子转移的化学吸附基础上, 包含了如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等吸附所有过程, 能全面反映对磷的吸附机制。而准一级动力学模型拟合前需计算平衡吸附量 q_e , 由于达到吸附平衡所需时间很长, 因此不可能准确测得平衡时磷的质量浓度。此外, 从表中还可以发现, 提高反应温度、降低含磷废水初始浓度或者降低溶液的 pH, 准二级动力学吸附速率常数增大, 吸附反应速度加快。

表 3 不同温度下 CPAM/Bent 吸附磷的动力学参数

Table 3 Kinetics parameters of phosphate adsorption by CPAM/Bent at different temperature

温度/°C	实测 q_e / (mg/g)	准一级动力学参数			准二级动力学参数		
		k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg/g})$	R_1^2	k_2/min^{-1}	$q_e/(\text{mg/g})$	R_2^2
25	0.514	0.0465	0.0761	0.8167	1.9889	0.5174	0.9999
35	0.536	0.2395	0.2589	0.9432	2.7054	0.5451	0.9999
45	0.550	0.0599	0.0655	0.9508	2.9266	0.5531	0.9999

表 4 不同含磷废水初始浓度下 CPAM/Bent 吸附磷的动力学参数

Table 4 Kinetics parameters of phosphate adsorption by CPAM/Bent at different initial concentration of phosphorus wastewater

质量浓度 /(mg/L)	实测 q_e /(mg/g)	准一级动力学参数			准二级动力学参数		
		k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg/g})$	R_1^2	k_2/min^{-1}	$q_e/(\text{mg/g})$	R_2^2
1.3	0.158	0.0145	0.0177	0.5085	16.3713	0.1510	0.9998
2.3	0.338	0.0493	0.0519	0.9182	3.1902	0.3401	0.9999
3.5	0.536	0.2395	0.2589	0.9432	2.7054	0.5451	0.9999

表 5 不同 pH 下 CPAM/Bent 吸附磷的动力学参数

Table 5 Kinetics parameters of phosphate adsorption by CPAM/Bent at different pH

pH	实测 q_e /(mg/g)	准一级动力学参数			准二级动力学参数		
		k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg/g})$	R_1^2	k_2/min^{-1}	$q_e/(\text{mg/g})$	R_2^2
5	0.536	0.2395	0.2589	0.9432	2.7054	0.5451	0.9999
7	0.506	0.1359	0.0918	0.8403	1.5660	0.5282	0.9999
9	0.526	0.0108	0.0908	0.8094	1.1717	0.5129	0.9998

2.7 吸附等温线

CPAM/Bent 对磷的吸附是一个动态平衡过程，为了探讨吸附过程的规律，因此采用描述化学吸附行为最普遍的 Langmuir 等温模型〔式(5)〕以及 Freundlich 等温模型〔式(6)〕。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e \quad (6)$$

式中， q_m 为形成单分子层的最大吸附量，mg/g； k_L 为 Langmuir 吸附平衡常数，L/mg； k_F 为 Freundlich 吸附平衡常数； ρ_e 为吸附平衡时溶液的质量浓度，mg/L； n 为 Freundlich 模型常数。

利用式(5)、(6)对实验数据进行拟合，结果如表 6 所示。

表 6 CPAM/Bent 吸附磷的等温模型参数

Table 6 Isotherm parameters of phosphate adsorption by CPAM/Bent

温度/°C	Langmuir			Freundlich		
	$k_L/(\text{L/mg})$	$q_m/(\text{mg/g})$	R^2	k_F	$1/n$	R^2
25	2.9950	0.3319	0.9902	0.4992	0.3221	0.9978
35	4.2754	0.3842	0.9998	0.5008	0.3485	0.9992
45	4.7969	0.3984	0.9996	0.5019	0.4402	0.9981

从表 6 可知，CPAM/Bent 对磷的吸附符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程，相关系数 R^2 值均在 0.99 以上，不同温度下 Langmuir 方程拟合得到的 q_m 值小于实测 q_e 值，说明了吸附过程并非 Langmuir 模型所描述的单分子层去除过程，而是在单分子层与多分子层之间同时进行的。此外，用 Freundlich 方程拟合所得的 $1/n$ 在 0.3~0.5 之间，说明了吸附容易进行。

3 结论

(1) 用 CTMAB 对 Bent 进行插层改性，增大了层间距，易于分子直径更大的 CPAM 阳离子进入层间，最终成功制备出 CPAM/Bent。

(2) Bent 经过插层改性后，比表面积逐渐减小、平均孔直径变大，自由水与吸附水的逸出温度和失重有所降低，表面疏水性得到增强。

(3) CPAM/Bent 对含磷废水的去除效果最好，随着反应温度升高、含磷废水初始浓度增加以及 pH 降低，对磷的去除率逐渐增大。经过 5 次吸附和再生过程后，CPAM/Bent 吸附磷的能力显著下降。CPAM/Bent 对含磷废水的吸附行为均符合 Langmuir 与 Freundlich 吸附模型。就整个吸附过程而言，准二级动力学模型能更好地描述磷在插层改性 Bent 上的吸附动力学行为。

参考文献：

- [1] Su Y, Zhang W, Xu F, *et al.* Natural volcanic tephra for phosphate removal from rural micro-polluted wastewater[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2015, 226(1): 2258.
- [2] Smil V. Phosphorus in the environment: Natural flows and human interferences[J]. *Annual Review of Energy and the Environment*, 2003, 25(6): 53-88.
- [3] Falkowski P, Scholes R J, Boyle E, *et al.* The global carbon cycle: Atest of our knowledge of earth as a system[J]. *Science*, 2000, 290(13): 291-296.
- [4] Suneda S T, Ohno T, Soejima K, *et al.* Simultaneous nitrogen and phosphorus removal using denitrifying phosphate-accumulating organisms in a sequencing batch reactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 27(3): 191-196.
- [5] Clark T, Stephenson T, Pearce P A. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter[J]. *Water Research*, 1997, 31(10): 2557-2563.