



土壤对磷的吸附效果研究

王 昶¹, 吕晓翠¹, 贾青竹¹, 徐永为²

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 以土壤作为吸磷剂,研究了其对磷的吸附特性,并探讨了土壤对磷的吸附机制. 实验结果表明,供试土壤的磷吸附状况能很好地吻合 Langmuir 模型,运用该模型可推算出供试土壤的最大磷吸附量,其值介于 312.50 ~ 1 000.00 $\mu\text{g/g}$ 之间,大小顺序为:湖南郴州土壤>广东新会土壤>江苏靖江土壤>江苏南京土壤>湖北石首土壤. 磷的最大吸附量与土壤本身的理化特性相关,黏粒、铁元素、铝元素含量越高的土壤,其对磷的吸附效果越好.

关键词: 土壤; 除磷; 等温吸附; Langmuir 模型

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2010)03-0034-05

Study on Phosphorus Adsorption of Several Soils

WANG Chang¹, LÜ Xiao-cui¹, JIA Qing-zhu¹, XU Yong-wei²

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Five kinds of soils were researched as phosphorus absorption agent. The characteristics of phosphate adsorption were discussed and the mechanism of phosphate adsorption was discussed. The results showed that the curves of phosphorus adsorption were identical with the Langmuir model. The max amount of phosphorus adsorption which were from 312.50 $\mu\text{g/g}$ to 1 000.00 $\mu\text{g/g}$ could be calculated according to this equation, and the orders were soils from Chenzhou of Hunan province, Xinhui of Guangdong province, Jingjiang of Jiangsu province, Nanjing of Jiangsu province, Shishou of Hubei province. The max amount of phosphorus adsorption are significantly correlated with physical and chemical properties of the soils studied. Among these materials in this study, the mineral soil with higher clay, higher Fe and higher Al has better phosphorus adsorption effect.

Keywords: soils; phosphorus removal; adsorption isotherms; Langmuir model

矿质黏土是一种廉价的自然资源,来源广泛,粒级属于胶体范围,具有比表面积大、孔隙多以及极性较强等特征,含有大量的铁、铝氧化物,土壤表面负电荷量较小,并带有一定量的正电荷,具有较强的吸附性能、可塑性能以及离子交换性能等. 近些年,由于矿质黏土具有优越的表面性能和电化学性质,其在污染治理与水环境修复中发挥了独特的作用^[1]. 一些研究者应用黏土吸附废水中的氮以及重金属离子,取得了较好的净化效果^[2]. 此外,针对特定的污染物,用改性的黏土矿物进行净化处理,也取得了良好的效果^[3-6].

近年来,水体富营养化现象日益加重,对其限制性元素磷的去除变得极为迫切. 应用黏土净化处理污水中磷污染物的研究,虽已有报道^[7-9],但由于不同土壤自身特性不同,对磷的吸附会有很大的差异.

孙权等^[10]研究了宁夏 10 种土壤对磷的等温吸附特征,得出宁夏主要土壤等温吸附曲线与 Langmuir 等温吸附方程吻合的结论,宁夏主要土壤的最大吸磷量介于 99.00 ~ 666.60 $\mu\text{g/g}$ 之间. 田维彬^[11]通过研究也得出 Langmuir 方程在不同区域土壤上,可以表征磷酸盐的等温吸附特性. 除此之外,许多学者^[12-15]对

收稿日期: 2009-10-13; 修回日期: 2009-11-28

基金项目: 天津市农委重大资助项目(0604140)

作者简介: 王 昶(1958—),男,江苏人,教授, wangc88@163.com.

土壤吸附磷酸盐的情况进行了研究。

本文采用等温吸附实验研究不同地区土壤对磷的吸附效果,初步探讨土壤对磷的吸附机制。

1 材料与方

1.1 材料

供试土样分别取自江苏南京、湖南郴州、湖北石首、广东江门新会区、江苏靖江长江沿岸。土样按照土壤分析标准^[16]进行风干和过筛,放入广口瓶中备用。

实验所用的主要仪器为 DX-120 离子色谱仪、722 型分光光度计、RH-Q 型全温振荡器、GT10-2 型离心机、SHB-III型循环水式多用真空泵、砂芯过滤装置、YX280B 型手提式不锈钢蒸汽消毒器、pHS-3B 型精密 pH 计。

1.2 实验方法

1.2.1 供试土壤检测^[16]

pH 采用电位法测定,选取土水质量体积比(g : mL)为1 : 2.5;有效磷采用 NH₄F-HCl 溶液浸提,用钼锑抗比色法测定;阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵交换法测定;土壤质地按照卡庆斯基土壤质地分类得到;SiO₂采用重量法测定;Al₂O₃采用氟化钾取代 EDTA 法测定;Fe₂O₃采用邻啡罗啉比色法测定。供试土壤浸出液水溶性盐分用 DX-120 离子色谱仪测定,阳离子测定条件:流量0.83 mL/min,系统压强 11.459 MPa,背景电导 0.84 μS;阴离子测定条件:流量 0.85 mL/min,系统压强 11.232 MPa,背景电导 0.479 0 μS。

1.2.2 模拟含磷废水的制备

用磷酸二氢钾(KH₂PO₄)配制 100 μg/mL 的磷标准贮备溶液,使用时,分别配制成 pH=7 的 0、6、10、20、40、60、80、100 μg/mL 的磷模拟使用液(内含 0.01 mol/L KCl 作支持电解质,pH=7)。

1.2.3 供试土样对磷的等温吸附^[17]

准确称取过 1 mm 筛的风干土样 2.00 g 各 8 份,分别加入磷质量浓度为 0、6、10、20、40、60、80、100 μg/mL 的磷模拟使用液 50 mL。为防止微生物活

动,各锥形瓶中加入氯仿 2 滴。在(25±1)℃的温度下,进行等温吸附实验。磷酸盐的测定采用钼锑抗分光光度法^[18]。求得平衡溶液中磷的质量浓度 ρ_e,根据平衡前后溶液中磷浓度之差,计算出磷吸附量 Q。

1.3 计算方法

1.3.1 静态吸附

静态吸附量 Q 按公式(1)计算:

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中:V 为磷模拟使用液体积,mL;ρ₀ 为原磷使用液质量浓度,μg/mL;ρ_e 为吸附平衡时溶液中的磷质量浓度,μg/mL;m 为土样质量,g。

1.3.2 等温吸附曲线

(1) Freundlich 模型

Freundlich 模型公式如下:

$$Q = k\rho^n \quad (2)$$

其变形形式为

$$\lg Q = \frac{1}{n} \lg \rho + \lg k \quad (3)$$

式中:Q 为土壤对磷的吸附量,μg/g;ρ 为平衡液中磷质量浓度,μg/mL;k 为平衡吸附系数;n 为常数。

(2) Langmuir 模型

Langmuir 模型公式如下:

$$Q = \frac{KQ_m\rho}{1 + K\rho} \quad (4)$$

其变形形式为

$$\frac{\rho}{Q} = \frac{1}{Q_m} \rho + \frac{1}{KQ_m} \quad (5)$$

式中:Q 为土壤对磷的吸附量,μg/g;Q_m 为土壤对磷的理论最大吸附量,μg/g;ρ 为平衡液中磷质量浓度,μg/mL;K 为因土壤性质而异的常数。

2 结果与讨论

2.1 供试土壤检测结果

供试土壤的基本理化性质见表 1,土壤浸出液水溶性盐分分析见表 2。

表 1 供试土壤基本理化性质
Tab.1 Basic physical and chemical properties of the soils studied

供试土壤	土壤质地	pH	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	黏粒含量/%	有效磷含量/ (mg·kg ⁻¹)	主要化学成分质量分数/%		
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
南京土样	中壤土	4.72	11.21	40.27	26.38	39.56	12.13	8.58
郴州土样	中壤土	5.80	7.53	56.28	3.06	38.96	29.31	17.92
石首土样	轻壤土	8.03	28.33	18.67	8.05	49.37	7.34	10.76
新会土样	轻壤土	7.29	22.40	28.78	6.37	25.43	18.85	10.63
靖江土样	轻壤土	7.94	26.15	25.36	7.10	47.78	15.74	8.32

注:表中所指黏粒粒径<0.01mm。

表2 供试土壤浸出液水溶性盐分分析
Tab.2 Analysis of water soluble salts of the soils studied

供试土壤	阴离子含量/(mmol·kg ⁻¹)			阳离子含量/(mmol·kg ⁻¹)			
	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
南京土样	0.87	1.01	4.09	0.92	1.57	0.36	1.47
郴州土样	1.53	1.91	6.53	1.57	1.78	0.69	1.41
石首土样	3.07	2.76	6.78	2.93	3.05	0.89	1.54
新会土样	4.39	13.91	9.84	8.87	10.19	1.54	3.66
靖江土样	3.32	2.06	6.16	2.38	1.63	0.30	1.25

注：供试土壤的 CO₃²⁻含量均为 0，故未列入表中。

2.2 供试土壤对磷的等温吸附曲线

供试的 5 个土样对磷的等温吸附曲线见图 1。由图可知，供试土样对磷的饱和吸附量 Q_m 大小顺序为：郴州土壤 > 新会土壤 > 靖江土壤 > 南京土壤 > 石首土壤。在供试磷浓度范围 (0 ~ 100 μg/mL) 内，5 个土样的吸磷量都具有各自的基本平衡浓度，但供试土样对磷的吸附能力有明显的差异，这主要是由土壤本身的物理化学性质造成的。结合表 1 数据可知，吸附效果最好的郴州土壤的黏粒、铁、铝含量均最高，而黏粒、铁、铝含量较低的石首土壤的吸附效果最差。将表 1 中土壤理化性质的数据与图 1 中的吸附效果比较可以得出，黏粒、铁、铝含量越高的土壤，其对磷的吸附效果越好。分析产生这种结果的原因：一方面是由于黏性土壤黏粒多，活性表面积大，对磷酸根离子有强大的吸附作用；另一方面是黏粒中结晶态矿物的胶态微粒或无定型凝胶对磷也可产生固定，并且土壤中的铁、铝、钙等金属元素的氧化物可以和磷酸根反应生成难溶性磷酸盐化合物，这在很大程度上固定了磷酸根，故黏粒、铁、铝含量越高的土壤，对磷的吸附效果越好。

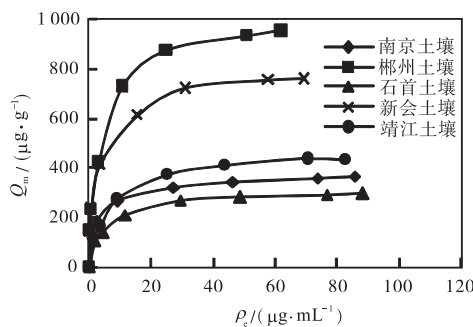


图 1 供试土壤对磷的等温吸附曲线(25 °C)

Fig.1 Adsorption isotherms of phosphorus of the tested soils, at 25 °C

由图 1 还可以看出，虽然不同土壤对磷的吸附量不尽相同，但等温吸附曲线的趋势大致相同。供试土壤的等温吸附曲线都可分为三个阶段，即快速吸附的初始阶段、慢速吸附阶段以及极慢吸附平缓阶段。分

析第一阶段的快速吸附是由于磷和土壤中的一些无定形物质如铁、铝以及黏粒表面盐基离子发生反应，吸附点具有较高的结合能的缘故，因此土壤对磷的吸附能力较强。之后，随着磷质量浓度的增加，化学吸附点位的吸附逐渐达到饱和，吸附点结合能较低，吸附过程逐渐趋于平衡。从整体上看，随着磷质量浓度的增加，土壤对磷的吸附量也不断增加，最终达到吸附平衡。在这个过程中，吸附率有所下降。这是由于当磷质量浓度较小时，无论是专性或非专性吸附，土壤与磷的结合力较大，因而吸附率较高；而随着加磷量的提高后，土壤与磷素结合部位逐渐趋于饱和，结合力减小，吸附磷的能力减弱，因而导致吸附率下降，为今后实际吸附柱实验提供了很好的基础实验数据。

2.3 等温吸附曲线的拟合

土壤的理论磷饱和吸附量是衡量其磷吸附净化性能的一个重要指标。在等温条件下，常用 Freundlich 和 Langmuir 模型对吸附等温数据进行拟合，以表示磷吸附量和溶液平衡浓度之间的关系。

2.3.1 Freundlich 模型

图 2 是采用 Freundlich 模型对等温吸附数据进行拟合的结果。结果表明，Freundlich 方程对实验数据拟合结果线性较好，相关性系数 R^2 介于 0.919 3 ~ 0.979 6 之间，并且拟合直线方程的斜率大致相同，由图 2 中 $\lg k$ 值可看出，郴州土壤的磷吸附量大于其他地区土壤。

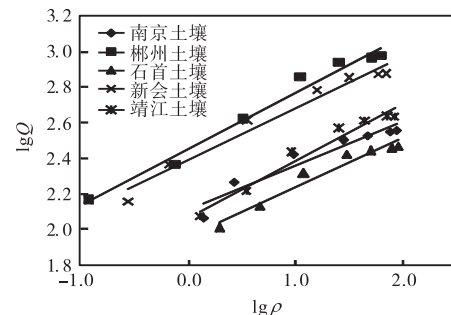


图 2 供试土壤吸附磷的 Freundlich 等温吸附曲线(25 °C)

Fig.2 Freundlich adsorption isotherms of phosphorus of the tested soils, at 25 °C

2.3.2 Langmuir 模型

图 3 是采用 Langmuir 方程对等温吸附实验数据进行拟合的结果. 计算得, 供试南方土壤对磷吸附的相关性系数 R^2 均在 0.99 以上, 很好地吻合了 Langmuir 模型.

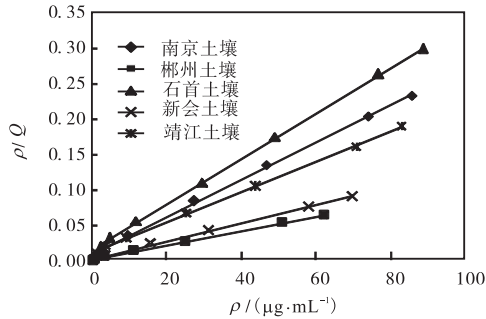


图 3 供试土壤吸附磷的 Langmuir 等温吸附曲线(25 °C)
Fig.3 Langmuir adsorption isotherms of phosphorus of the tested soils, at 25 °C

另外, 根据 Langmuir 模型计算的有关磷吸附的一些物化参数也能描述供试土壤的吸磷特征, 列于表 3 中. 其中, 吸附反应平衡常数 K 值和吸附反应自由能 ΔG_0 值是土壤吸磷特性的反映. 表 3 中根据方程计算出的供试土壤最大吸附量 Q_m 在 312.50 ~ 1 000.00 $\mu\text{g/g}$ 之间, 其中郴州土样的吸磷量最高, 达到了 1 000.00 $\mu\text{g/g}$, 新会土样次之, 为 769.23 $\mu\text{g/g}$; 靖江土样、南京土样的吸磷能力较差, 磷吸附量在 370.37 ~ 454.55 $\mu\text{g/g}$ 之间; 吸磷量最低的是石首土样, 为 312.50 $\mu\text{g/g}$, 仅为郴州土样吸磷量的 1/3. 可见, 土壤本身物理化学性质是影响磷吸附量的关键因素.

表 3 中的最大缓冲容量 (MBC) 是结合了磷吸附的强度因子 K 和数量因子 Q_m 的概念, 即 $\text{MBC} = KQ_m$, 是一个反应土壤供磷能力的很好的容量指标, 可以作为土壤对磷吸附特性的特征参数, 能较好地反

映土壤吸磷与供磷的特性. 该值越大, 说明土壤贮存磷的能力越强. 从表中可看出, 供试郴州土样的 MBC 值最大, 为 344.80 mL/g , 是石首土样的 5.7 倍, 表明郴州土样的供磷缓冲能力较强. 结合表 1 中各土样的理化参数, 郴州土壤中黏粒的含量最大, 高达 56.28%. 由于黏粒是土壤中最活跃的成分, 单位体积内黏粒越多, 活性表面积越大, 表面吸附能越强, 而且黏粒中结晶态矿物的胶态微粒或无定型的凝胶对磷也可产生吸附固定.

表 3 供试土壤吸附磷的 Langmuir 方程的部分物化参数
Tab.3 Parameters of Langmuir adsorption isotherms of phosphorus in test soils

供试土壤	K	$Q_m / (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$\text{MBC} / (\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta G_0 / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
南京土样	0.278 4	370.37	103.11	-22.094
郴州土样	0.344 8	1 000.00	344.80	-22.615
石首土样	0.193 9	312.50	60.59	-21.212
新会土样	0.406 3	769.23	312.54	-23.015
靖江土样	0.183 3	454.55	83.32	-21.075

注: $\Delta G_0 = -RT \ln K = -2.438 \ln (30\ 974\ k)$, 温度为 25 °C.

2.3.3 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合结果的比较

Freundlich 模型和 Langmuir 模型两种吸附等温线回归后的一些参数列于表 4 中. Freundlich 模型中的参数 $1/n$ 一般在 0.1 ~ 0.5 之间, 吸附过程才容易进行. 从表 4 中可以看出, 本研究的供试土壤的 $1/n$ 在 0.249 8 ~ 0.324 2 之间, 处于上述范围之内, 故吸附反应较易发生. 此外, Freundlich 模型适用于中等浓度的溶液, 而 Langmuir 模型能较好地适应各种浓度. 将表 4 中 Freundlich 模型和 Langmuir 模型的相关性系数 R^2 值进行比较可看出, 对所取土样而言, Langmuir 模型中的 R^2 均大于 Freundlich 模型中的 R^2 值. 故可得出, Langmuir 模型描述土壤对磷的等温吸附更具有优越性.

表 4 供试土壤磷吸附等温曲线方程相关参数(温度(25±1)°C)

Tab.4 Parameters of Freundlich and Langmuir adsorption isotherms of phosphorus in the tested soils($t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$)

供试土壤	Freundlich 吸附模型			Langmuir 吸附模型		
	k	$1/n$	R^2	K	$Q_m / (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
南京土样	130.196 7	0.249 8	0.919 3	0.278 4	370.37	0.999 3
郴州土壤	286.615 7	0.317 7	0.979 6	0.344 8	1 000.00	0.997 7
石首土壤	92.235 9	0.278 4	0.954 7	0.193 9	312.50	0.999 6
新会土壤	247.286 3	0.293 3	0.966 6	0.406 3	769.23	0.998 6
靖江土壤	116.251 9	0.324 2	0.963 3	0.183 3	454.55	0.999 1

2.4 吸附机理探讨

Langmuir 认为固体表面由大量的吸附活性中心点构成, 吸附只在这些活性中心点发生, 活性中心的吸附作用范围大致为分子大小, 每个活性中心只能吸

附一个分子, 当表面吸附活性中心全部被占满时, 吸附量达到饱和值, 在吸附剂表面上分布被吸附的单分子层.

土壤对磷的吸附主要包括以静电吸引为机制的

阴离子交换吸附和以配位体吸附为机理的专性吸附,而沉淀作用则可能是磷酸根与铁、铝、钙等离子或某些重金属离子形成磷酸盐的难溶性化合物。本研究认为,土壤对无机磷酸根不是单纯的吸附过程,土壤中的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 成分可以和磷酸根生成不溶性沉淀,故土壤对磷的吸附和去除是一种特殊作用力下络合反应的结果。事实上,沉淀过程是伴随着吸附过程发生的。

另外,由于矿物材料黏土中的黏粒活性表面积大,能对磷产生强大的吸附能,具有很强的物理吸附作用。同时黏粒中结晶态矿物的胶态微粒或无定型凝胶对无机磷也可产生固定。

3 结 论

(1) 在磷的等温吸附实验中,供试土壤对磷的吸附能力各不相同,大小顺序为:郴州土壤 > 新会土壤 > 靖江土壤 > 南京土壤 > 石首土壤。其中,吸附量最大的郴州土壤的吸磷量高达 $1\ 000.00\ \mu\text{g/g}$ 。

(2) 实验数据拟合结果表明,供试土壤对磷的等温吸附与 Freundlich 和 Langmuir 两种吸附模型都较吻合,相关性系数均在 0.9 以上。相比而言,Langmuir 吸附模型的拟合性更好,更适合描述土壤对磷的等温吸附。

(3) 磷的最大吸附量与土壤本身的理化特性相关,黏粒、铁、铝离子含量越高的土壤,其对磷的吸附效果越好。

(4) 土壤对磷的固定机制主要包括以静电吸引为机制的阴离子交换吸附和配位体吸附为机理的专性吸附,以及磷酸根与铁、铝、钙等金属离子形成难溶性磷酸盐,土壤对磷的吸附和去除是一种特殊作用力下络合反应的结果。

参考文献:

[1] 尹奋平,何玉凤,王荣民,等. 粘土矿物在废水处理中的应用[J]. 水处理技术,2005,31(5):1-6.
 [2] 刘秀梅,张夫道,张树清,等. 纳米级高岭土对氮、磷、钾和有机碳的吸附及解吸特性的研究[J]. 中国农业科学,2005,38(1):102-109.
 [3] Kasama T, Watanabe Y, Yamada H, et al. Sorption of phosphates on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH[J]. Applied Clay Science, 2004, 25(3/4):

167-177.
 [4] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, et al. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(2): 602-608.
 [5] Ma J F, Zhu L Z. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organo-bentonite from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3):982-988.
 [6] Ye H P, Chen F Z, Sheng Y Q, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50(3):283-290.
 [7] Arai Y, Sparks D L. Phosphate reaction dynamics in soils and soil components: A multiscale approach [J]. Advances in Agronomy, 2007, 94:135-179.
 [8] 干方群,周健民,王火焰,等. 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, 2007, 26(增刊):447-453.
 [9] 袁东海,张孟群,高士祥,等. 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, 2005, 24(1):7-11.
 [10] 孙权,韩秀云,郭晓宁. 宁夏主要土壤的磷酸吸附特征及影响因素[J]. 土壤通报, 2003, 34(5):418-421.
 [11] 田维彬. 南方主要森林土壤磷的吸附与解析特征[D]. 江苏:南京林业大学, 2003.
 [12] 董庆洁,邵仕香,李乃暄. 凹凸棒土复合吸附剂对磷酸根吸附行为的研究[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(2):19-23.
 [13] 赵金,连宾,朱立军,等. 粘土矿物在废水处理中的应用[J]. 环境与可持续发展, 2006(1):31-34.
 [14] 吕家珑,刘思春,张一平,等. 土壤中磷吸附的能量特征[J]. 土壤通报, 2000, 31(6):244-247.
 [15] Huang W W, Wang S B, Zhu Z H, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(1):35-42.
 [16] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析 [M]. 上海:上海科学技术出版社, 1978.
 [17] 曹志洪,李庆逵. 黄土性土壤对磷的吸附与解吸[J]. 土壤学报, 1988, 25(3):218-225.
 [18] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002:246-248.