



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110280209 B

(45) 授权公告日 2022. 01. 28

(21) 申请号 201910601727.8

C02F 1/28 (2006.01)

(22) 申请日 2019.07.05

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 1686847 A, 2005.10.26

申请公布号 CN 110280209 A

CN 106362681 A, 2017.02.01

ES 2415557 B1, 2014.03.31

(43) 申请公布日 2019.09.27

Jianwei Lin et al..Effect of pre-

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

treatment of bentonite with sodium and

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城

calcium ions on phosphate adsorption onto

西路99号

zirconium-modified bentonite.《Journal of

(72) 发明人 张润宇 邹银洪 王立英

Environmental Management》.2018,

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

审查员 张文凤

52100

代理人 张行超

(51) Int. Cl.

B01J 20/12 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

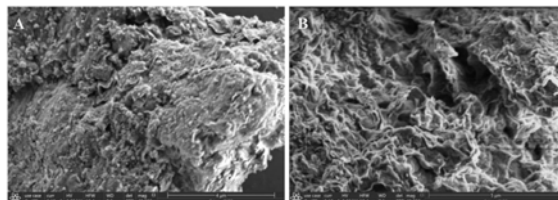
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种水体磷吸附材料及其制备、应用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种水体磷吸附新材料及其制备、应用方法,所述的吸附新材料为锆改性钙基蒙脱石的产物Zr-CaM1和/或Zr-CaM2,其制备方法包含以下步骤:(1)混合分散:将钙基蒙脱石和锆氧化物加去离子水混合溶解,振荡分散,得混合液;(2)pH值调节:调节所述混合液的pH值至9~11,然后恒温振荡反应,得固液混合物;(3)固液分离:将所述固液混合物离心分离,得沉淀物用去离子水反复冲洗,然后烘干即得锆改性钙基蒙脱石的产物Zr-CaM1和/或Zr-CaM2。本发明采用浸渍-交换-共沉淀法制备一种新型的锆改性蒙脱石吸附材料,工艺简单、容易操作,吸附材料磷吸附容量大、适用pH范围宽、运行成本较低、生态环保等优点。



1. 一种水体磷吸附材料的制备方法,其特征在于:所述的吸附材料为锆改性钙基蒙脱石的产物,其制备方法包括以下步骤:

(1) 混合分散:将钙基蒙脱石和锆氧化物加去离子水混合溶解,振荡分散,得混合液,其中,所述锆氧化物中锆与钙基蒙脱石的质量比为0.14~0.30,所述锆氧化物为 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$,在混合分散前,联用重力淘洗法和离心法对天然钙基蒙脱石进行纯化处理,得高纯度钙基蒙脱石作为吸附材料基质;

(2) pH值调节:调节所述混合液的pH值至9~11,然后恒温振荡反应,得固液混合物;(3) 固液分离:将所述固液混合物离心分离,得沉淀物用去离子水反复冲洗,然后烘干即得锆改性钙基蒙脱石的产物;

所述纯化处理包括以下步骤:

(1) 将干燥、粉碎、过筛的天然钙基蒙脱石投加到去离子水中,使其充分分散,静置浸泡后弃去上层清液;

(2) 再加入去离子水,搅拌使其二次均匀混合,静置,取上层溶液离心弃去沉淀,得上层悬浊液;

(3) 将上层悬浊液继续离心弃去上清液,将得到的沉淀物烘干即得纯化后的钙基蒙脱石。

2. 如权利要求1所述方法制备的水体磷吸附材料的应用方法,其特征在于,将所述吸附材料投入到含磷污染物的水体中。

3. 根据权利要求2所述的应用方法,其特征在于,所述吸附材料与含磷污染物的水体总磷量的质量比例为100/1~150/1。

4. 根据权利要求2所述的应用方法,其特征在于,所述含磷污染物的水体的pH值为4~8.5。

一种水体磷吸附材料及其制备、应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水体磷吸附新材料及其制备、应用方法,属于水体磷酸盐污染物吸附技术领域。

背景技术

[0002] 随着社会经济的快速发展与城镇化进程的日益加快,地表淡水富营养化已成为全球性的重大水环境污染问题。作为水体富营养化的关键限制因子,磷的过量输入造成湖泊、水库等淡水水体透明度下降、溶解氧降低,水质恶化,严重危害水生生态系统和人体健康。目前,我国淡水富营养化形势严峻,湖库总磷浓度居高不下(60%的水体总磷含量高于0.05mg/L),发生水华的风险依然存在,无法满足湖库作为主要地表饮用水源的供水需求。因此,亟需有效削减地表淡水湖库中水体磷的含量。

[0003] 迄今为止,对于污水中磷的控制技术主要包括吸附法、离子交换法、混凝法等。吸附法因其高效、经济、易操作及无二次污染等显著优点,被广泛使用。常用吸附材料有铝盐、铁盐、钙盐和镧改性膨润土,在实际应用中存在诸多缺点。铝盐在过酸或过碱条件下会发生 $Al(OH)_3$ 溶解及磷的再释放,并可能导致生物慢性中毒;铁盐虽然无毒,但容易受到水体氧化还原条件的影响;当水溶液中 CO_2 增加或pH值降低时,钙盐也会发生磷的解吸;镧改性膨润土价格昂贵,应用效果受其吸附容量所限,且可溶性镧离子对水生生态系统具有较大的负面危害。

[0004] 蒙脱石属于2:1型单斜晶系结构硅酸盐黏土矿物,因其具离子交换性、膨胀性、吸附性及结构功能易调控性而被广泛应用于水环境污染治理领域。由于天然蒙脱石的晶体表面带有大量负电荷,对磷酸盐的吸附很弱,目前主要通过蒙脱石进行改性处理后除磷。锆的氧化物物化性质稳定、水溶性低、无毒无害,对水中磷酸盐具有极强的吸附性能。目前,已有报道了锆改性沸石、锆改性膨润土以及锆基磷酸盐杂化功能材料应用于对水体磷酸盐的吸附研究,也有锆改性蒙脱石除砷吸附材料的相关工作。但这些改性剂制备工艺较为复杂、吸附效率偏低、成本较高,且主要应用于对含磷浓度较高的废水处理(>5mg/L),缺乏施用后对生态环境风险的科学评估,而对地表淡水湖库中低浓度的磷酸盐污染控制研究鲜见报道。

[0005] 基于以上背景,开发一种价廉易得、吸附性能卓越、兼具生态环保的新型除磷吸附材料对地表淡水湖库中磷的污染控制及水体富营养化的科学防治具有重要的现实意义。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是:提供一种水体磷吸附新材料及其制备、应用方法,以解决目前水体磷吸附材料存在的价格高、吸附性能差、危害生态,以及不能有效控制地表淡水湖库中低浓度的磷酸盐污染的技术问题。

[0007] 本发明的技术方案是:

[0008] 第一方面,本发明提供一种水体磷吸附新材料,所述的吸附材料为锆改性钙基蒙

脱石的制备产物Zr-CaM1和/或Zr-CaM2。

[0009] 第二方面,本发明提供一种水体磷吸附新材料的制备方法,包含以下步骤:

[0010] (1) 混合分散:将钙基蒙脱石和锆氧化物加去离子水混合溶解,振荡分散,得混合液;

[0011] (2) pH值调节:调节所述混合液的pH值至9~11,然后恒温振荡反应,得固液混合物;

[0012] (3) 固液分离:将所述固液混合物离心分离,得沉淀物用去离子水反复冲洗,然后烘干即得锆改性钙基蒙脱石的产物Zr-CaM1和/或Zr-CaM2。

[0013] 进一步的,在混合分散步骤中,所述锆氧化物中锆与钙基蒙脱石的质量比为0.14~0.30。

[0014] 进一步的,所述锆氧化物为 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 。

[0015] 进一步的,在混合分散前,联用重力淘洗法和离心法对天然钙基蒙脱石进行纯化处理,得高纯度钙基蒙脱石作为吸附新材料基质。

[0016] 进一步的,纯化处理包括以下步骤:

[0017] (1) 将干燥、粉碎、过筛的天然钙基蒙脱石投加到去离子水中,使其充分分散,静置浸泡后弃去上层清液;

[0018] (2) 再加入去离子水,搅拌使其二次均匀混合,静置,取上层溶液离心弃去沉淀,得上层悬浊液;

[0019] (3) 将上层悬浊液继续离心弃去上清液,将得到的沉淀物烘干即得纯化后的钙基蒙脱石。

[0020] 第三方面,本发明提供一种所述水体磷吸附新材料的应用方法,将所述吸附材料投入到含磷污染物的水体中。

[0021] 进一步的,所述吸附新材料与含磷污染物的水体总磷量的质量比例为100/1~150/1。

[0022] 进一步的,所述含磷污染物的水体的pH值为4~8.5。

[0023] 本发明的有益效果是:本发明针对目前淡水湖库富营养化的严峻现状及现有吸附材料的局限性,基于我国丰富的钙基蒙脱石资源储量,采用浸渍-交换-共沉淀法制备一种新型的锆改性蒙脱石吸附材料,制备工艺简单、容易操作,制备的吸附材料磷吸附容量大、适用pH范围宽、运行成本较低、生态环保,能满足当前天然湖泊、水库等淡水水体富营养化的磷污染治理需求,具有广阔的应用市场前景。

[0024] 另外,我国蒙脱石资源储量丰富,分布广泛,探明储量高达50亿吨,居全球首位。其中,90%以上是钙基蒙脱石(Calcium-based Montmorillonite,简称CaM)。本发明比选了市场上销售的多种锆源,优选氧氯化锆为改性剂,对天然钙基蒙脱石进行预纯化及改性处理,制备的锆基蒙脱石对低浓度磷酸盐具有优异的吸附作用,磷的去除率高达80%,无毒无害,生态友好,可达到有效控制淡水湖库水体富营养化的目的。

附图说明

[0025] 图1为原状蒙脱石纯化前后膨胀容对比图;

[0026] 图2为原状蒙脱石纯化前后吸蓝量结果对比图;

- [0027] 图3为原状蒙脱石 (CaM,A) 和改性蒙脱石 (Zr-CaM2,B) 的扫描电子显微镜图;
- [0028] 图4为蒙脱石改性前后对不同浓度磷酸盐的吸附效果比较;
- [0029] 图5为Zr-CaM1和Zr-CaM2对磷酸盐的吸附等温线;
- [0030] 图6为锆改性蒙脱石吸附磷的透射电镜图;
- [0031] 图7为吸附材料投加量实验图;
- [0032] 图8为pH值对吸附材料吸附磷酸盐的影响;
- [0033] 图9为吸附材料投加后水体阳离子变化特征 (a. 空白;b. CaM;c. Zr-CaM)。

具体实施方式

[0034] 下面结合附图及具体的实施例对发明进行进一步介绍:

[0035] 实施例1: 水体磷吸附新材料及其制备方法

[0036] 一、根据本发明一种水体磷吸附新材料的制备方法包括以下步骤:

[0037] 1、纯化处理

[0038] 联用重力淘洗法和离心法对天然钙基蒙脱石进行预纯化, 获取纯度较高的钙基蒙脱石。具体方法为: 将干燥、粉碎、过325目的钙基蒙脱石投加到去离子水中, 使其充分分散, 静置浸泡24h, 弃去上层清液, 再加入去离子水, 搅拌使其均匀混合, 静置30min, 上层溶液以600~1000r/min转速离心5min, 弃去沉淀。将上层悬浊液继续以3500r/min转速离心15min, 弃去上清液, 将得到的沉淀物在70℃烘干即可得到纯度较高的蒙脱石。

[0039] 图1为原状蒙脱石纯化前后膨胀容对比图, 图2为原状蒙脱石纯化前后吸蓝量结果对比图。从图1和图2中几种主要产地购买的原状蒙脱石纯化前后吸蓝量与膨胀容结果对比来看, 经纯化后, 蒙脱石的吸蓝量与膨胀容增大, 表明蒙脱石纯度得到显著提高, 达到95%以上。

[0040] 2、混合分散

[0041] 将钙基蒙脱石和锆氧化物加去离子水混合溶解, 振荡分散, 得混合液。锆氧化物为 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 。

[0042] 表1主要市售锆源的理化性质及其价格

锆化合物	分子量	性质	纯度	Zr (%)	价格
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	322.25	白色丝状或针状结晶，溶于乙醇、乙醚，微溶于盐酸，遇水分解，不溶于其他有机溶剂，是生产其它锆制品主要原料。	99%	28.24	0.88
Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O	429.32	无色或白色鳞片或片状结晶。易溶于水，溶于乙醇。在高温下可分解，释放出剧毒的气体，吸入后可引起中毒。	-	21.20	3.0
ZrO ₂	123.22	白色重质无定形。无臭、无味、难溶于水。有刺激性。	99%	73.85	1.6
C ₈ H ₁₂ O ₈ Zr	327.4	广泛用于油漆催干剂，纤维、纸张的表面处理，建材防水剂等。	15%	27.79	2.0
Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	355.39	白色结晶粉末或结晶性固体。易溶于水，不溶于乙醇。	98%	25.61	1.85
C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr	327.57	该化学品对水体有害。	70%	27.78	10.0

[0045] 备注：价格单位为万元/t。

[0046] 通过表1中对比几种市售主要的锆氧化物、锆盐及正丙醇锆，结合不同锆源成本、锆的相对含量及其溶解性、安全性，发现ZrOCl₂·8H₂O更适合用于作为锆盐改性剂。

[0047] 优选的，锆氧化物中锆与钙基蒙脱石的质量比为0.14~0.30。例如，锆氧化物中锆为0.14kg，钙基蒙脱石为1kg；锆氧化物中锆为0.2kg，钙基蒙脱石为1kg；锆氧化物中锆为0.30kg，钙基蒙脱石为1kg。

[0048] 具体的，先称取一定量经纯化的钙基蒙脱石于聚乙烯塑料瓶中，向聚乙烯塑料瓶中加入一定体积的去离子水，再按前述质量比称取ZrOCl₂·8H₂O，将其溶解到聚乙烯塑料瓶中，振荡0.5~1h，进行充分混合分散。

[0049] 3、pH值调节

[0050] 调节混合液的pH值至9~11，然后恒温振荡反应，得固液混合物。具体的，采用1mol/L NaOH溶液调节混合液的pH值至9~11，然后置于恒温振荡器中，以150r/min振荡继续反应24h。

[0051] 4、固液分离

[0052] 将固液混合物离心分离，得沉淀物用去离子水反复冲洗，然后烘干即得锆改性钙基蒙脱石的产物Zr-CaM1和/或Zr-CaM2。具体的，利用离心机离心将固液混合物分离，得到的沉淀用去离子水反复清洗5次以上，然后置于烘箱中以105℃烘干，冷却后研磨，制得两种锆改性蒙脱石吸附新材料，Zr-CaM1和Zr-CaM2。

[0053] 具体地，当锆氧化物中锆为0.14kg，钙基蒙脱石为1kg时，改性制备的产物为Zr-CaM1；当锆氧化物中锆为0.3kg，钙基蒙脱石为1kg时，改性制备的产物为Zr-CaM2；当锆氧化

物中锆为0.2kg,钙基蒙脱石为1kg时,改性制备的产物为Zr-CaM1和Zr-CaM2的混合物。经申请人试验,当锆氧化物中锆与钙基蒙脱石的质量比为0.14时,其改性产物仅含Zr-CaM1,当锆氧化物中锆与钙基蒙脱石的质量比为0.3时,其改性产物仅含Zr-CaM2,当锆氧化物中锆与钙基蒙脱石的质量比在0.14与0.3之间时,其改性产物为Zr-CaM1和Zr-CaM2的混合物。

[0054] 二、对本发明水体磷吸附新材料的实验分析

[0055] 以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 作为锆氧化物改性剂,设置锆氧化物中锆与钙基蒙脱石的质量比分别为0.14与0.30,按照本发明的技术方案制得锆改性钙基蒙脱石的产物Zr-CaM1和Zr-CaM2,下面对这两种改性产物以及吸附磷效果进行试验分析。

[0056] 1、钙基蒙脱石改性前后的主成分分析

[0057] 为探究钙基蒙脱石改性前后的主成分的变化,采用了X射线荧光光谱仪(XRF)进行表征。表2为原状和锆改性蒙脱石的主要化学成分对比,XRF分析表明:锆离子已成功地与蒙脱石中的阳离子进行了离子交换,且负载在蒙脱石表面及层间域。两种改性蒙脱石Zr-CaM1和Zr-CaM2的锆负载率分别为10.92%和19.26%。

[0058] 表2原状和锆改性蒙脱石的主要化学成分对比

	化合物	CaM	Zr-CaM 1	Zr-CaM 2
	SiO ₂	64.08	42.12	34.70
	Al ₂ O ₃	15.69	10.73	9.15
	MgO	4.21	3.14	2.72
	CaO	2.96	1.85	1.63
	Fe ₂ O ₃	2.90	1.73	1.48
	Na ₂ O	0.55	1.73	1.80
[0059]	K ₂ O	0.37	0.26	0.20
	P ₂ O ₅	0.05	0.04	—
	TiO ₂	0.23	0.17	0.15
	MnO	0.06	0.05	0.04
	ZrO ₂	—	14.75	26.01
	HfO ₂	—	0.25	0.46
	其他	0.24	0.09	0.09
	LOI	8.66	23.09	21.57

[0060] “其他”代表微量金属氧化物,“—”代表未检出

[0061] 2、钙基蒙脱石改性前后的形貌分析

[0062] 为探究钙基蒙脱石改性前后的微观形貌结构的变化,采用了扫描电镜(SEM)进行表征。

[0063] SEM表征结果显示(图3):CaM呈致密块状,表面相对平整光滑;Zr-CaM1和Zr-CaM2发生了层间剥离,片状发育,结构较疏松粗糙,孔道发育,比表面积大。这意味着在锆改性蒙脱石吸附材料外表面上提供了丰富的吸附活性位点和内孔通道,赋予其更高的吸附能力。

[0064] 3、静置吸附除磷实验

[0065] 为考察锆改性蒙脱石吸附材料对湖泊、水库等淡水水体中低浓度磷酸盐的吸附效果,根据中国地表水环境质量标准(GB3838-2002)中湖库Ⅲ类、Ⅳ类和Ⅴ类水质总磷的标准

限值,特设计初始磷浓度分别为0.05mg/L、0.1mg/L和0.2mg/L三个系列进行模拟实验。实验采用2000mL大烧杯作为实验容器,溶液体积为1500mL,投加量按吸附材料/磷质量比为100/1计算,磁力搅拌1h后,静置期间不断监测溶液中剩余的磷浓度,直至吸附达到平衡。

[0066] 实验结果显示,对于初始磷浓度分别为0.05mg/L、0.1mg/L和0.2mg/L的地表水体,投加吸附材料且吸附达到平衡后,CaM组的最终水体磷浓度分别0.045mg/L、0.097mg/L、0.182mg/L;Zr-CaM 1组的分别为0.022mg/L、0.046mg/L和0.061mg/L,Zr-CaM 2组的分别为0.012mg/L、0.022mg/L和0.039mg/L(图4)。研究证实了CaM对低浓度水体磷的弱吸附性,而锆改性蒙脱石对低浓度磷酸盐的吸附效果极好,去除率高达80%,吸附后磷酸盐浓度均低于0.05mg/L,就总磷单因子而言处于水环境安全范围内。

[0067] 从吸附等温线研究可以看出,吸附过程可用Langmuir等温吸附模型很好地拟合(图5),这说明锆改性蒙脱石吸附材料对水中磷酸盐的吸附属于单分子层吸附,进而根据Langmuir等温吸附模型确定了Zr-CaM1和Zr-CaM2对水中磷酸盐的最大吸附容量分别为18.94mg/g和22.41mg/g。

[0068] 表3列出了前人报道的有关锆吸附材料对水中磷酸盐的最大吸附容量。本从表3可看出,发明制备的两种锆改性蒙脱石吸附Zr-CaM1和Zr-CaM2的最大磷吸附量明显好于水合氧化锆、锆改性沸石、锆改性膨润土和锆铝柱撑蒙脱石,可媲美介孔氧化锆和非晶纳米氧化锆。可见,将锆负载在钙基蒙脱石表面及其孔道,可使锆的氧化物较为均匀地分布于钙基蒙脱石层间域,有效地提高了锆氧化物吸附磷的效率。

[0069] 表3锆氧化物及不同锆改性吸附材料的吸磷量比较

	吸附材料	吸附容量 (mg/g)	参考文献
[0070]	水合氧化锆	16.9	(Rodrigues et al., 2012)
	介孔氧化锆	29.71	(Liu et al., 2008)
	非晶纳米氧化锆	32.31	(Su et al., 2013)
[0071]	锆改性沸石	5.96	(Lin et al., 2017)
	锆改性膨润土	13.4	(Lin et al., 2018)
	锆铝柱撑蒙脱石	17.2	(Huang et al., 2015)
	Zr-CaM1	18.94	本发明
	Zr-CaM2	22.41	本发明

[0072] 4、除磷机理

[0073] 为阐明锆改性钝化剂的除磷机理,采用透射电镜对改性蒙脱石吸附磷后进行表征。由图6可见,钙基蒙脱石与锆纳米颗粒结合的很好,有的纳米锆颗粒负载在蒙脱石表面,有的进入到蒙脱石的层间。在Zr-CaM2吸附磷的过程中,磷离子不仅与改性蒙脱石表面的锆氧化物直接形成磷酸锆晶体,而且可通过表面的羟基团($\equiv\text{ZrOH}$)和水中磷酸盐(H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-})以配体交换形成内层络合物,性质相当稳定。此外,锆改性蒙脱石吸附材料中的可交换钙离子也能与水中磷酸根离子生成磷灰石沉淀。

[0074] 实施例2:水体磷吸附新材料的应用方法

[0075] 将实施例1中吸附材料投入到含磷污染物的水体中。在吸附材料除磷应用中,投加量、适宜水体pH范围及成本通常是吸附材料去除磷酸盐主要考虑的三个因素。为此,本发明也对吸附材料投加剂量和水体pH对锆改性蒙脱石吸附磷酸盐的影响进行了研究,明确了所制备的锆改性吸附材料的应用条件。另外,本发明还对吸附材料施用后对生态环境的潜在影响进行了风险评估。

[0076] 1、投加量

[0077] 投加剂量(吸附材料/水体含磷量比)范围为20/1~200/1(即投加0.004g~0.04g),模拟磷溶液的浓度为0.2mg/L,溶液体积为1500mL,经磁力搅拌器搅拌24h。过0.45 μ m滤膜后测定溶液中剩余的磷浓度。结果表明,当锆改性蒙脱石的投加量从0.004g/L增加到0.04g/L时,吸附材料对水体中磷的去除效率从16.8%增加到了92.3%(图7)。从吸附效果、吸附材料成本及控磷时效性综合考虑,我们认为吸附材料投加量在100/1~150/1(吸附材料/水体含磷量)范围内为宜。

[0078] 2、pH值

[0079] 实验模拟初始磷浓度为0.2mg/L,溶液体积为1000mL,投加剂量(吸附材料/磷质量比)为150/1,使用0.1mol/L的NaOH或HCl溶液将混合溶液的pH值分别调节到4、5.5、7、8.5和10,磁力搅拌24h。测定溶液中的剩余磷浓度,并计算单位吸附容量。结果表明,当pH值从4增加8.5时,锆改性蒙脱石对溶液中磷酸盐的吸附容量在5.20~4.61mg P/g范围内变化;而当pH值为10时,吸附材料的吸附容量明显下降,降低了30%(图8)。这表明锆改性蒙脱石吸附材料对水中磷酸盐的吸附具有较宽的pH值范围(4~8.5),适宜于天然湖泊、水库等淡水水体中磷酸盐的污染控制。

[0080] 3、成本评估

[0081] 结合材料成本及生产能耗测算,初步估算本发明采用浸渍-交换-共沉淀法制备的锆改性蒙脱石大约在5513~8571元/t,成本低于其它同类吸附材料如锆改性沸石、锆改性膨润土及锁磷剂。针对受污染天然淡水湖库,以总磷初始浓度0.2mg/L的V类水体为例,按推荐投加比例计算,每吨吸附材料可处理3.3~5万 m^3 水,即处理每立方水仅需要0.11~0.26元材料成本。

[0082] 4、风险评估

[0083] 为评估锆改性蒙脱石投加后溶出物对生态环境是否存在影响。在静置吸附实验过程中,分别对空白对照组、投加CaM与Zr-CaM1进行定期取样,同步采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)监测了上覆水体中阳离子含量的变化(图9)。可以发现,在吸附实验期间,空白组上覆水中 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 、 K^+ 和 Ca^{2+} 浓度有所增加, Zr^{4+} 在上覆水中一直保持很低浓度,而 Fe^{2+}/Fe^{3+} 和 Al^{3+} 未检出(图9a)。与空白组对比,CaM组的各阳离子浓度变化不大(图9b),说明投加CaM不会对水体产生明显影响;Zr-CaM组 Na^+ 浓度升高, Ca^{2+} 浓度略有降低, Zr^{4+} 浓度基本相近, Fe^{2+}/Fe^{3+} 和 Al^{3+} 在25d被检出,但其浓度极低(图9c),说明投加Zr-CaM1促进了 Ca^{2+} 与水体磷酸盐形成Ca-P沉淀,不会向上覆水释放 Zr^{4+} 。研究表明,锆负载在钙基蒙脱石上是非常稳定,不会向上覆水中释放 Zr^{4+} ,对水生生态环境无任何危害。

[0084] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的

保护范围。

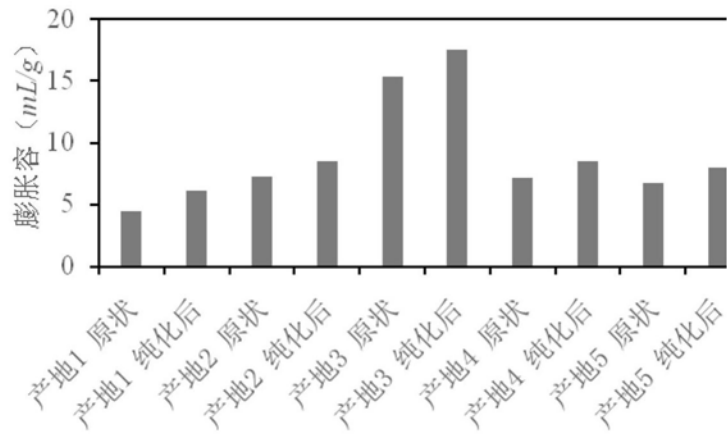


图1

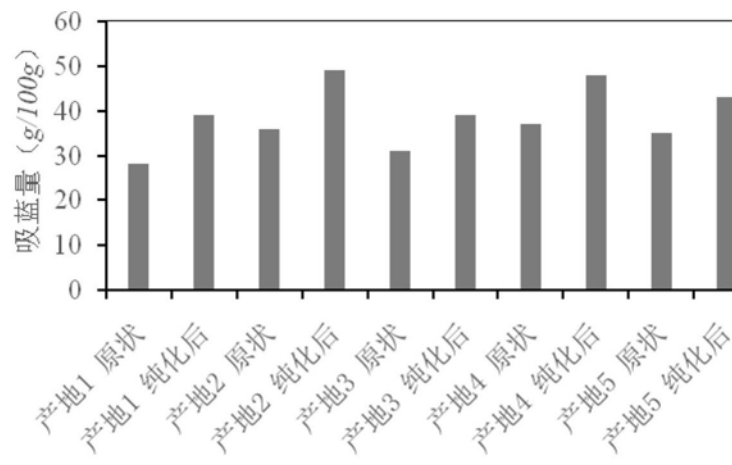


图2

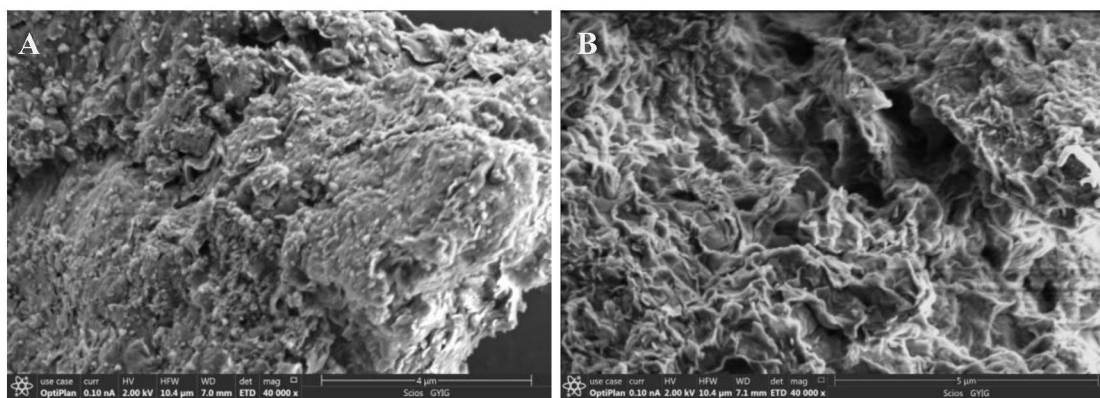


图3

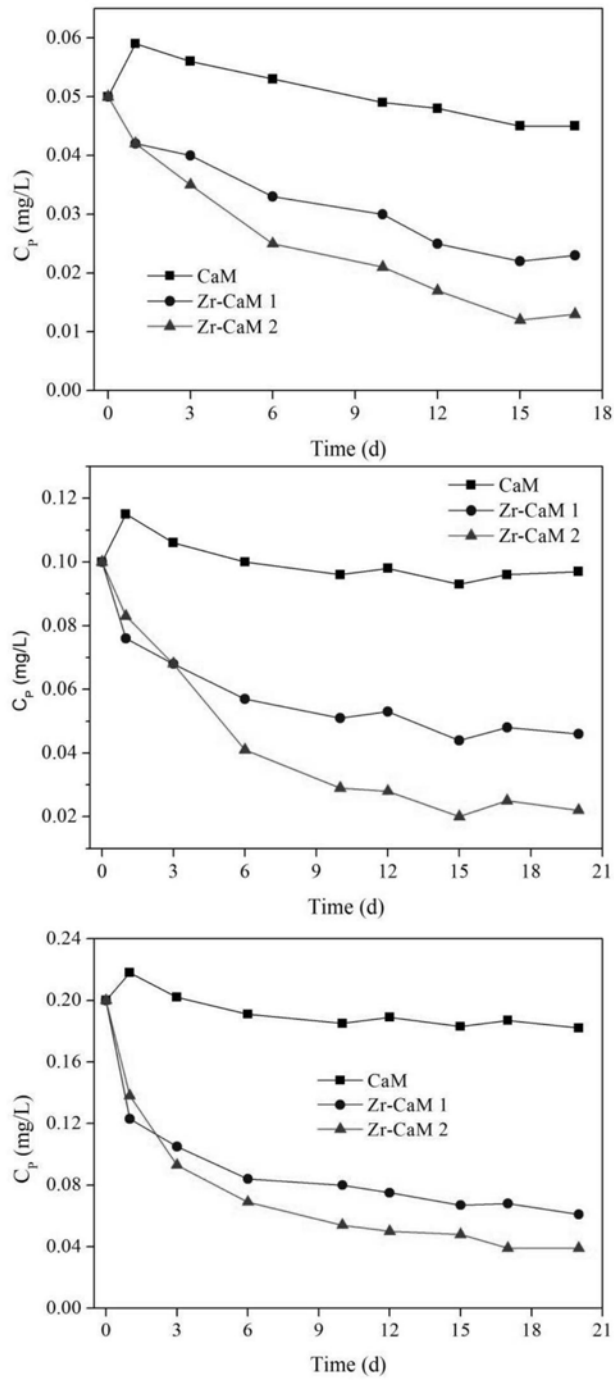


图4

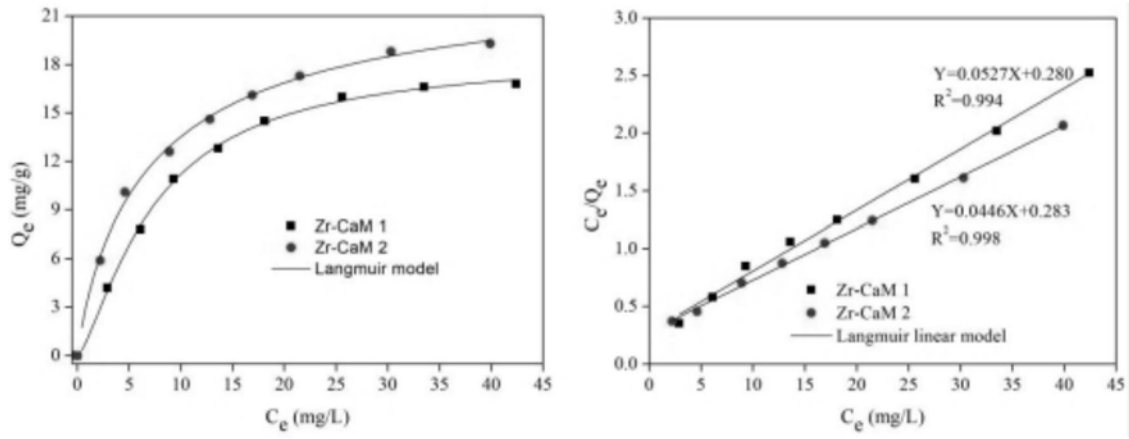


图5

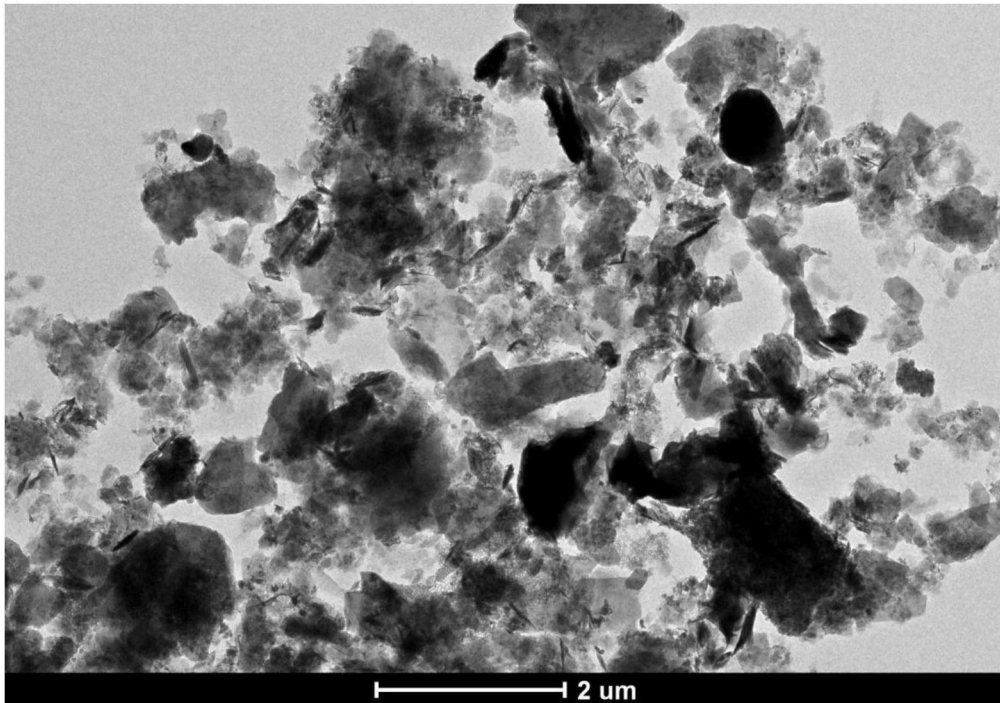


图6

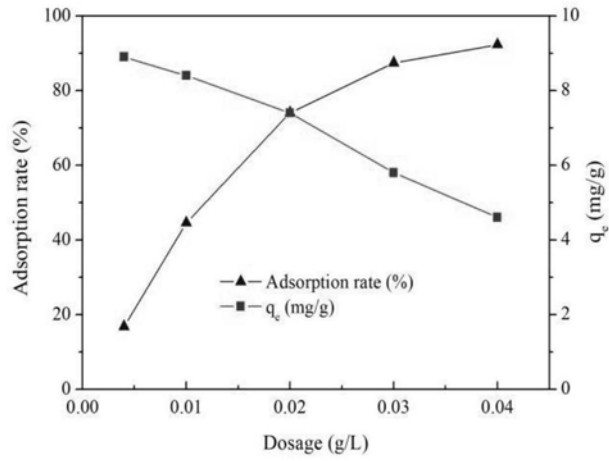


图7

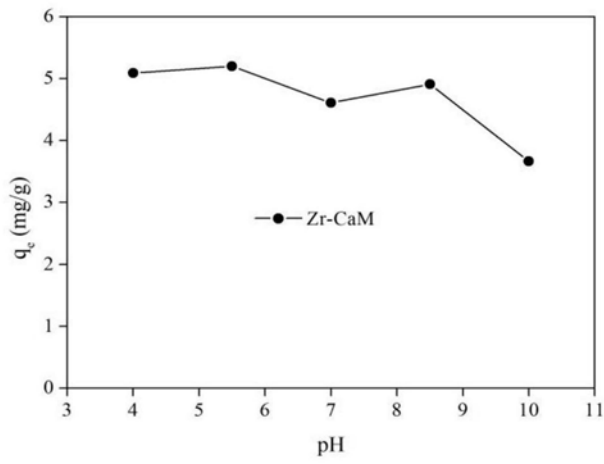
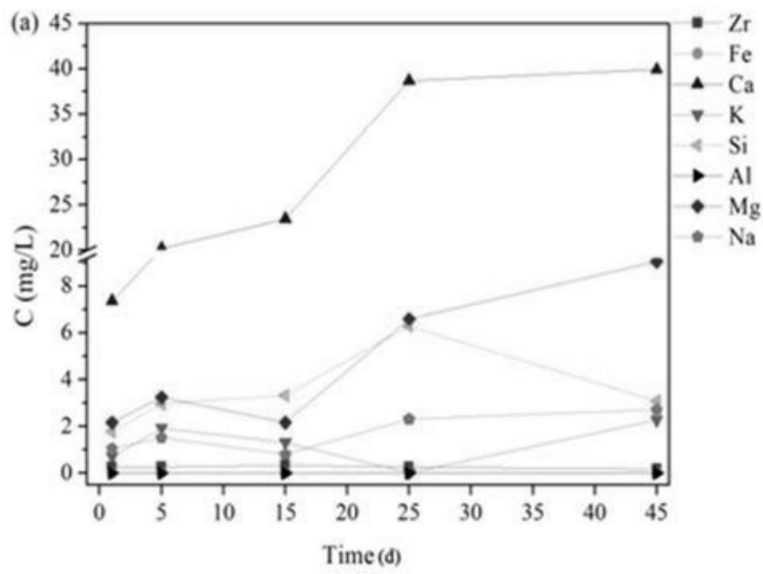


图8



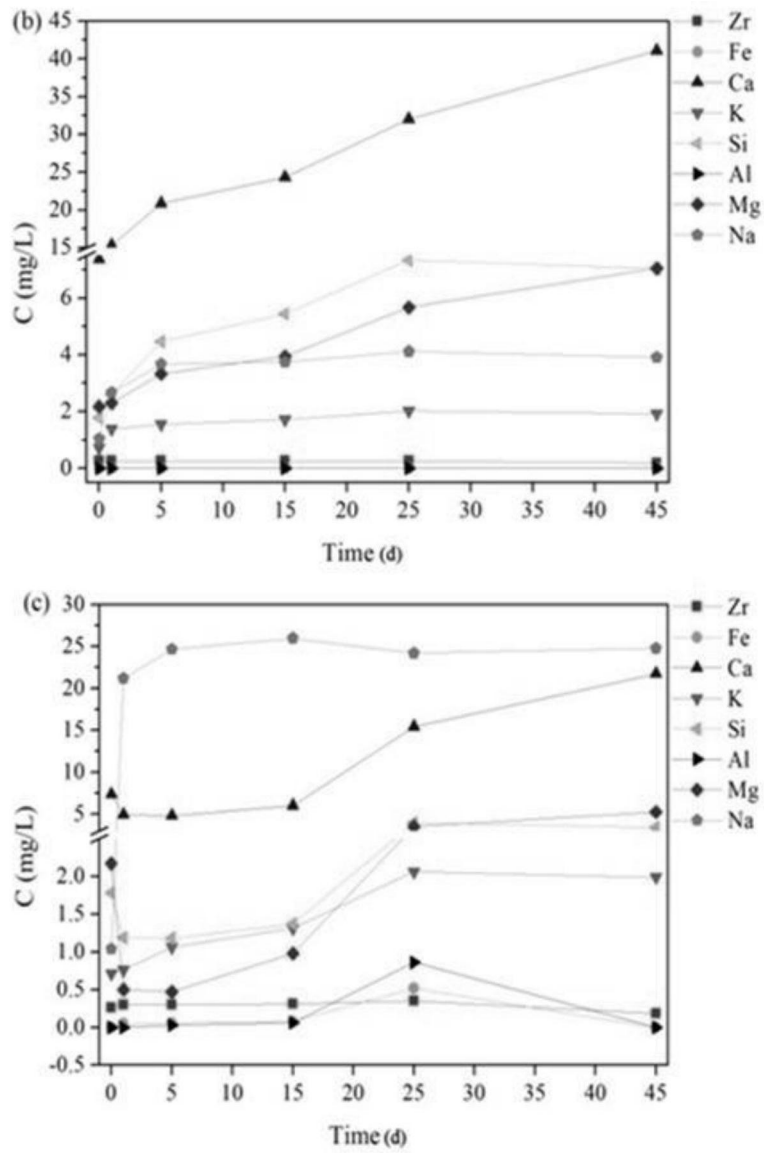


图9